

¹ PREDRAG D. PUĐA² TIMOTHY P. GUINEE¹ Poljoprivredni fakultet
Univerziteta u Beogradu² National Dairy
Products Centre Moorepark,
Fermoy, C.o. Cork, Ireland

541.18.045:637.142:637.045

KOAGULACIJA UF KONCENTROVANOG MLEKA 1. UTICAJ KONCENTRACIJE PROTEINA I REŽIMA TERMIČKE OBRADE

U radu je, pomoću dinamičkih merenja, metodom kontinuelnih oscilacija, proučavan tok koagulacije mleka koncentrovanog ultrafiltracijom, u zavisnosti od stepena koncentrovanja mleka i režima njegove termičke obrade. Uticaj termičke obrade mleka obuhvatio je praćenje četiri režima termičke obrade mleka (A – 72°C, 15 s; B – 77°C, 120 s; C – 85°C, 120 s; i D – 100°C, 120 s). Termički obrađeno mleko je koncentrovano ultrafiltracijom do CF 1, CF 2, CF 5 i CF 6.

Praćenjem toka koagulacije pojedinih uzoraka ustanovljeno je da se povećanjem koncentracije kazeina može donekle kompenzovati delovanje umereno visokih temperatura, ali da se pri korišćenju ekstremno visokih temperatura termičke obrade ne mogu porastom koncentracije kazeina značajnije kompenzovati nepovoljni efekti delovanja visokih temperatura.

Ključne reči: Termička obrada mleka • Ultrafiltracija • Koagulacija • Modul elastičnosti

UVOD

Koagulacija mleka ima centralno mesto u proizvodnji brojnih mlečnih proizvoda koji se odlikuju prisustvom gel strukture. U proučavanju kinetike koagulacije i karakteristika dobijenog gela sve više su u primeni metode koje ne narušavaju strukturu gela u nasta-

janju, čime se izbegava sinerezis i njime indukovana promena strukture gela tokom merenja (1,2). Potreba korišćenja savremenih metoda merenja posebno je potencirana u slučaju koagulacije koncentrovanog mleka, jer povećana koncentracija proteina onemogućava vizuelno praćenje agregacionih procesa u početnoj fazi koagulacije (3).

Visoka termička obrada mleka dovodi do nastajanja koagregata proteina mleka (4–6). Ova reakcija bi se, prema navodima pojedinih autora (7), u zavisnosti od visine primenjene temperature, mogla razgraničiti u dve kategorije i to na (a) reakciju u kojoj dolazi do vezivanja pretežno β -laktoglobulina za kazein, kao rezultat delovanja umereno visokih temperatura na mleko i (b) reakciju u kojoj se u kompleks proteina mleka snažno uključuje i α -laktalbumin, kao rezultat delovanja veoma visokih temperatura na mleko.

Povećanje koncentracije kazeina u mleku, nastalo kao rezultat koncentrovanja mleka ultrafiltracijom, ima veoma snažan efekat na tok koagulacije, kroz skraćivanje vremenskog intervala od momenta dodavanja sirila pa do gotovosti gela (8) i povećanje brzine očvršćavanja gela i njegove finalne čvrstine i elastičnosti (9, 10).

U ovom radu, pomoću dinamičkih merenja, metodom kontinuelnih oscilacija, proučavan je tok koagulacije mleka koncentrovanog ultrafiltracijom u zavisnosti od stepena koncentrovanja i režima termičke obrade mleka pre ultrafiltracije.

U narednim radovima ove serije biće prikazan uticaj drugih procesnih pa-

rametara na tok koagulacije kao što su pH vrednost mleka, temperatura koagulacije, koncentracija sirila, kao i uticaj samog metoda merenja.

MATERIJAL I METODE RADA

U ogledima je korišćeno mleko sa ogledne farme „National Dairy Products Centre Moorepark”, Fermoy, C.o. Cork, Republika Irska. Obrano mleko je podeljeno u četiri šarže. Mleko je termički tretirano na četiri termička režima (72°C, 15s; 77°C, 120 s; 85°C, 120 s i 100°C, 120 s) i na taj način su dobijene varijante A, B, C i D, (tabela 1). Termički tretirano mleko je ultrafiltrirano do stepena koncentrovanja (CF) 6. Ultrafiltracija je obavljena na pilot postrojenju DDS UF-35-9. Koncentrovano mleko je konzervisano dodatkom 0,03% NaN_3 . Koagulacija mleka praćena je pomoću Bohlin VOR reometra, Bohlin Reologi, Lund Sweden, metodom kontinuelnih oscilacija (1) pri frekvenciji od 1 Hz, korišćenjem cilindra C 25, zapremine 13 ml i torzione osovine 21,4 g.

Uzorci za reološka merenja sa CF 1, 2, 5 i 6 pripremani su mešanjem odgovarajućih količina koncentrata i permeata, koji je takođe konzervisan pomoću 0,03% NaN_3 , za sve četiri ogledne varijante. Uzorci su po podešavanju stepena koncentrovanja standardizovani, dodatkom 10% mlečne kiseline, na pH vrednost 6,55, dearisani u toku 30 min i čuvani na 4°C do merenja. Jedan čas pre početka merenja uzorci su termostatirani na temperaturi merenja, kako bi se eliminisao efekat

Adresa autora: Prof. dr Predrag Puđa, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu, Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Nemaњina 6, 11080 Beograd-Zemun

delovanja niske temperature na koagulaciju. Standardno tečno sirilo dodavano je u količini 0,22 ml/l uzorka i neposredno po dodavanju sirila uzorak je unesen u merni cilindar i postavljan u instrument. Temperatura uzoraka u toku merenja održavana je na 31°C. Ogledi su izvedeni u dva ponavljanja, a prikazane vrednosti predstavljaju srednje vrednosti oba ogleda.

Procenat SM određen je standardnom metodom sušenja (11), % proteina po metodi mikrokjeldala (11), a kazeinski broj prema metodi IDF (12).

REZULTATI I DISKUSIJA

Hemijski sastav uzoraka prikazan je u tabeli 1. Iz podataka u tabeli 1 vidimo da se vrednosti za kazeinski broj značajno razlikuju i rastu od varijante A (75,19) ka varijanti D (88,41), ukazujući na povećano obrazovanje koagregata proteina mleka sa porastom temperature termičke obrade. Sadržaj proteina uzoraka sa CF 1 odgovara standardnom sastavu mleka, dok kod uzoraka sa većim stepenom koncentrovanja nivo proteina ima očekivane vrednosti za odgovarajuće CF pojedinih uzoraka.

Na grafiku 1 prikazana je dinamika modula elastičnosti G' u toku koagulacije uzoraka koncentrata tretmana A, različitih stepena koncentrovanja. Takođe, na grafiku 1 možemo videti da početno agregiranje kazeina kod uzoraka različitog stepena koncentrovanja započinje gotovo istovremeno, ukazujući da je početak koagulacije veoma malo zavisn od koncentracije kazeina. Me-

Tabela 1. PRIKAZ REŽIMA TERMIČKE OBRAD E I VAŽNIJIH PARAMETARA HEMIJSKOG SASTAVA UZORAKA KONCENTRATA.

Varijanta	Termički tretman	CF	% SM	% Proteina	Kazeinski broj
A	72°C, 15 s	1	9,06	3,04	-
A	72°C, 15 s	2	12,19	6,00	-
A	72°C, 15 s	5	22,46	15,16	-
A	72°C, 15 s	6	26,25	18,98	75,19
B	77°C, 120 s	1	8,62	3,08	-
B	77°C, 120 s	2	12,01	6,07	-
B	77°C, 120 s	5	22,63	14,92	-
B	77°C, 120 s	6	26,85	19,23	77,74
C	85°C, 120 s	1	8,72	3,12	-
C	85°C, 120 s	2	11,98	6,13	-
C	85°C, 120 s	5	22,36	14,96	-
C	85°C, 120 s	6	26,41	18,32	84,48
D	100°C, 120 s	1	8,38	3,04	-
D	100°C, 120 s	2	12,11	6,40	-
D	100°C, 120 s	5	22,9	15,18	-
D	100°C, 120 s	6	26,77	18,91	88,41

đutn, po otpočinjanju agregacionog procesa, G' kod uzoraka sa većom koncentracijom kazeina pokazuje višestruko brži porast ukazujući na dominantan uticaj koncentracije kazeina na dalji tok koagulacije. Modul elastičnosti G' je kod uzoraka tretmana A, 1 h po dodavanju sirila, dostigao kod mleka sa CF 1 vrednost od oko 43 Pa, kod koncentrata sa CF 2 oko 310 Pa, koncentrata CF 5 oko 1950 Pa a kod koncentrata sa CF 6 oko 2.900 Pa. Kod

uzorka sa CF 1 gel postiže stanje gotovosti (vrednost modula G' u intervalu 15-20 Pa) za oko 1.080-1.200 s. Kod uzorka sa CF 2 gotovost gela ostvaruje se za oko 360-480 s, dok je kod uzoraka sa visokom koncentracijom proteina (CF 5 i 6) period postizanja gotovosti gela manji od 240 s od momenta početne agregacije kazeina. Ovi rezultati potvrđuju već dobro poznatu tezu da se primena ultrafiltracije u sirarstvu, uz korišćenje klasične opreme za pro-

Slika 1. DINAMIKA KOAGULACIJE KONCENTRATA TRETMANA A

Slika 2. DINAMIKA KOAGULACIJE KONCENTRATA TRETMANA B

izvodnju, ograničava samo na veoma mali stepen koncentrovanja, a da se gel dobijen od koncentrata sa većim sadržajem proteina mora dalje obrađivati mehanizmima prilagođenim njegovim reološkim karakteristikama (13–15).

Tok koagulacije uzoraka tretmana B (77°C, 120 s), grafik br. 2, ukazuje na blago usporavanje porasta modula elastičnosti svih uzoraka u odnosu na uzorke kontrolnog tretmana (A). Posmatrajući uzorke različitog stepena koncentrovanja unutar tretmana B zapaža se velika sličnost sa tokom koagulacije pojedinih uzoraka tretmana A. Na osnovu rezultata toka koagulacije uzoraka tretmana B mogu se izvesti zaključci: a) da termički režim primenjen kod tretmana B nema značajnog uticaja na tok koagulacije mleka sa standardnom koncentracijom kazeina; b) da je i kod ovog tretmana (77°C, 120 s) koncentracija proteina izuzezno značajan faktor koagulacije, čije povećanje uslovljava intenzivan porast G' .

Tok koagulacije uzoraka tretmana C, grafik br. 3, pokazuje značajno odstupanje u odnosu na uzorke tretmana A i umereno odstupanje u odnosu na uzorke tretmana B.

Uzorak mleka (CF 1) nije koagulisao u periodu od 1 h, već je samo zapaženo agregiranje kazeinskih micela u manjem obimu. Početak porasta G' javlja se posle oko 2.300 s, ali porast G' je veoma usporen, tako da posle 1 h dostiže vrednost od samo 2,94 Pa, odnosno vrednost koja je značajno niža od vrednosti modula elastičnosti u trenutku gotovosti gela. Drugim rečima, 1 h posle dodavanja sirila uzorak CF 1 ostaje tečan sa tragovima početnog

agregiranja kazeina, koji se teže vizuelno uočavaju. Produženjem vremena koagulacije uočava se porast G' , koji 2 h posle dodavanja sirila dostiže vrednost 17,25 Pa. Proizilazi da je kod mleka tretmana C period od pojave prvih agregata do postizanja stanja gotovosti gela preko 4.800 s, što ukazuje na izuzetno snažan uticaj primenjenog termičkog tretmana na tok koagulacije mleka.

Uzorak koncentrata sa CF 2 pokazuje početak agregiranja kazeinskih micela oko 1.700 s posle dodavanja sirila. Čvrstinu koja odgovara stanju gotovosti gela (15–20 Pa) dostiže posle 2.500 s, a 1 h od dodavanja sirila dostiže 57,3 Pa. Za tretman C se može konstatovati da već kod uzorka CF 2 povećana koncentracija kazeina u izvlesnoj meri kompenzuje delovanje visoke termičke obrade na tok koagulacije. Ovaj efekat još više dolazi do izražaja kod uzoraka koncentrata sa CF 5 i 6.

Tok koagulacije uzoraka tretmana D prikazan je na grafiku 4. Iz njega vidimo da su uzorci grupisani u dve kategorije. Prvu kategoriju čine uzorci sa CF 1 i CF 2 kod kojih u periodu od 1 h koagulacija nije ni počela. Drugu grupu uzoraka čine uzorci sa CF 5 i CF 6, kod kojih je koagulacija počela približno u isto vreme, a tok porasta G' ima veoma sličan karakter.

Uzorak sa CF 2 nije koagulisao u toku 1 h, a uzorak mleka (CF 1) nije koagulisao ni posle 2 h od momenta dodavanja sirila. Kod ovog uzorka se uočavaju prvi znaci koagulacije posle oko 6.000 s, tako da G' posle 2 h dostiže vrednost od oko 3,2 Pa, što je

još uvek značajno niža vrednost od one koju poseduje formirani gel.

Kod uzoraka sa CF 5 i 6, koagulacija je započela posle 1.200, odnosno 1.000 s, modul elastičnosti G' je pokazivao ujednačeni tok porasta, tako da je posle 1 h dostigao vrednosti od oko 408 Pa za CF 5, odnosno oko 443 Pa za CF 6. Međutim, ako analiziramo tok porasta modula G' videćemo da je neznatno veća vrednost uzorka sa CF 6 u suštini rezultat nešto bržeg starta procesa agregiranja uzorka sa CF 6, a da su krive modula G' za CF 5 i 6 gotovo potpuno paralelne (vremenska razlika između početnih momenata agregiranja iznosi oko 180 s).

Da bi se jasnije sagledao uticaj različitih termičkih tretmana, analizirani moduli elastičnosti grupisani su po stepenu koncentrovanja i prikazani na graficima 5–8.

Na grafiku 5 prikazani su uzorci sva četiri tretmana sa CF 1, odnosno uzorci ekvivalenata mleka sa različitim termičkim tretmanima. Sa grafika 5 vidimo da je kod tretmana B približno jednako vreme početka koagulacije kao kod uzorka tretmana A, ali da je konačna vrednost G' uzorka tretmana B (oko 21 Pa) približna polovini vrednosti G' uzorka tretmana A (oko 43 Pa). Istovremeno vidimo da je tretman C, a posebno tretman D, potpuno onemogućio koagulaciju mleka u toku 1 h pod standardnim uslovima koagulacije, a da pri produžetku vremena koagulacije dolazi do slabog agregiranja kazeina, koje nema praktičnog značaja za proizvodnju sireva.

Na grafiku 6 prikazani su uzorci tretmana A–D stepena koncentrovanja

Slika 3. DINAMIKA KOAGULACIJE KONCENTRATA TRETMANA C

Slika 4. DINAMIKA KOAGULACIJE KONCENTRATA TRETMANA D

Slika 5. KOAGULACIJA MLEKA RAZLIČITIH TRETMANA

CF 2. G' uzorka tretmana A dostigao je posle 1 h vrednost od 308 Pa. Za isto vreme uzorak tretmana B dostigao je 56% od vrednosti G' uzorka tretmana A, iako je kod oba uzorka koagulacija započela jednovremeno. G' uzorka tretmana C dostigao je samo 18,6% vrednosti G' uzorka A uz kašnjenje u početku koagulacije od oko 500 s, dok kod uzorka D u toku 1 h nije došlo ni do inicijale agregacije kazeina. Iz ovih podataka možemo zaključiti da se umerenim povećanjem koncentracije kazeina mogu donekle kompenzovati negativni efekti oštrijeg termičkog tretmana, ali da, ukoliko termički tretman dostigne ekstremne vrednosti, tada se ni dupliranjem koncentracije kazeina ne postiže ni minimalni kompenzacioni efekat.

Na grafiku 7 prikazani su uzorci tretmana A–D stepena koncentrovanja

Slika 6. KOAGULACIJA KONCENTRATA CF 2 RAZLIČITIH TRETMANA

CF 5. Iz grafika vidimo da je koagulacija kod uzoraka svih tretmana započela jednovremeno (1.200 s od momenta dodavanja sirila). G' tretmana A dostigao je posle 1 h vrednost od 1950 Pa, dok su vrednosti G' tretmana B, C i D imali vrednosti 64,6%, 60,6%, odnosno 20,95% u odnosu na vrednost G' tretmana A. Analizirajući iznesene podatke uočavamo da se sa porastom koncentracije kazeina smanjuje uticaj visoke temperature na tok koagulacije koncentrata. Ovaj zaključak se posebno uočava kod uzoraka tretmana B i C. Naime, ukoliko posmatramo odnos G' tretmana B i C kod uzoraka sa CF 2 i CF 5 vidimo da se u slučaju CF 2 G' pomenutih tretmana bitno razlikuje, a da su kod CF 5 G' oba tretmana veoma bliska, pri čemu je tretman B i pri CF 2 i CF 5 ostao praktično nepromenjen po proporcionalnom zaostaja-

nju u odnosu na tretman A, dok se G' tretmana C za CF 5 po toku, ali i po vrednostima, sasvim primakao kretanju G' tretmana B.

Na grafiku 8 prikazani su uzorci tretmana A–D stepena koncentrovanja CF 6. Na grafiku 8, kao i kog grafika 7, uočavamo značajnu bliskost tretmana B i C i vidno zaostajanje tretmana D, uz konstataciju da kod svih tretmana koagulacija započinje gotovo jednovremeno (razlika je oko 120 s). Vrednosti G' 1 h posle dodavanja sirila tretmana B, C i D zaostaju za 71,2%, 61,6%, odnosno 15,2% u odnosu na G' tretmana A.

ZAKLJUČAK

Rezultati prezentirani u ovom radu ukazuju da su koncentracija kazeina i termički tretman mleka parametri koa-

Slika 7. KOAGULACIJA KONCENTRATA CF 5 RAZLIČITIH TRETMANA

Slika 8. KOAGULACIJA KONCENTRATA CF 6 RAZLIČITIH TRETMANA

gulacije čije delovanje veoma značajno utiče na tok koagulacije i karakter dobijenog gela. Smer dejstva ova dva parametra je suprotan. Povećanje koncentracije kazeina značajno ubrzava očvršćavanje grušta, skraćuje vreme gotovosti gela i povećava vrednost G' 1 h posle dodavanja sirila, dok poštavanje režima termičke obrade mleka dovodi do usporavanja očvršćavanja gela, a u ekstremnim slučajevima i do zostanka koagulacije. Pri umereno oštrim termičkim tretmanima povećanjem koncentracije kazeina se mogu ostvarivati izvesne kompenzacije u pogledu toka koagulacije, ali pri ekstremnim termičkim režimima ni visoka koncentracija kazeina ne može značajnije kompenzovati negativan efekat stvaranja koagregata proteina mleka na površini kazeinskih micela. Korekcije u pH vrednosti mleka i temperaturi koagulacije pružaju dodatne mogućnosti za stimulisanje agregacije kazeina i ubrzanje koagulacije. Uticaj pH vrednosti i temperature na tok koagulacije biće analiziran u narednim radovima ove serije.

LITERATURA

- Bohlin, L., Hegg, P.O., Ljusberg-Wahren, H. (1984): Viscoelastic properties of coagulating milk. *J. Dairy Sci.* 67, 729–734.
- Zoon, P., van Vliet, T., Walstra, P. (1988): Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. 1. Introduction. *Neth. Milk dairy J.* 42, 249–269.
- Lusicano, M., Peri, C., Donati, E. (1985): Studies on coagulation of milk coagulation retentates. 1. Coagulation kinetics. *Milchwissenschaft* 40, 600–604.
- Elfagm, A.A., Wheelock, J.V. (1978): Heat interaction between α -lactalbumin β -lactoglobulin and casein in bovine milk. *J. Dairy Sci.* 61, 159–163.
- Haque, Z., Kinsella, J.E. (1988): Interaction between heated κ -casein and β -lactoglobulin: predominance of hydrophobic interactions in initial stages of complex formation. *J. Dairy Res.* 55, 67–80.
- Jovanović, S.T. (2001): Uticaj obrazovanja koagregata proteina mleka na veće iskorišćenje ukupnih proteina pri proizvodnji polutvrdih sireva. Disertacija, Poljoprivredni fakultet, Beograd
- Mottar, J., Bassier, A., Joniau, M., Baert, J. (1989): Effect of heat-induced association of whey proteins and casein micelles on yoghurt texture. *J. Dairy Sci.* 72, 2247–2256.
- Guinee, T.P., Puda, P.D., Mulholland, E.O. (1994): Effect of milk protein standardization, by ultrafiltration, on the manufacture, composition and maturation of Cheddar cheese. *J. Dairy Research* 61, 117, 131.
- Guinee, T.P., O'Callaghan, D.J., Puda, P.D., O'Brein, N. (1996): Rennet coagulation properties of retentates obtained by ultrafiltration of skim milks heated to different temperatures. *International Dairy J.* 6, 581, 596.
- McMahon, D.J., Yousif, B.H., Kalab, M. (1993): Effect of whey protein denaturation on structure of casein micelles and their rennetability after ultrahigh temperature processing of milk with or without ultrafiltration. *Int. Dairy J.* 3, 239–256.
- Pejić, O., Đorđević, J. (1974): Mlekarski praktikum. Naučna knjiga, Beograd.
- IDF Bulliten (1964): Determination of casein content of milk. Bulliten 29/64 IDF, Brussels.
- Puđa, P.D. (1992): Karakteristike tvrdih sireva izrađenih od mleka koncentrovanog ultrafiltracijom u zavisnosti od termičke obrade mleka. Disertacija, Poljoprivredni fakultet, Beograd.
- Guinee, T.P., Puda, P.D., Mulholland, E.O. (1993): Low concentration factor ultrafiltration for the standardization of milk for cheddar cheese production. Proceeding of the IDF Seminar on Cheese yield and factors affecting its control, 319–332. Cork, Ireland.
- Lawrence, R.C. (1989): The use of ultrafiltration technology in cheesemaking. Bulliten 240. IDF, Brussels, 2–15.

SUMMARY

COAGULATION OF UF CONCENTRATED MILK

1. INFLUENCE OF PROTEIN CONCENTRATION AND MILK HEAT TREATMENT

¹Predrag D. Pudja, ²Timothy P. Guinee

¹Faculty of Agriculture, Institute of Food Technology and Biochemistry, Belgrade–Zemun, ²National Dairy Products Centre Moorepark, Fermoy, C.o. Cork, Ireland

Rheology of UF concentrated milk coagulation, in relation to milk heat treatment, was researched by the dynamic measurements with the low amplitude oscillation method. Milk was heat treated using four different treatments: A – 72°C, 15 s; B – 77°C, 120 s; C – 85°C, 120 s; D – 100°C, 120 s. Using ultrafiltration, heat treated milk was concentrated to CF 1; CF 2; CF 5 and CF 6.

High heat milk treatment completely inhibits coagulation process of samples with standard protein level. By the increase of protein concentration the negative effect of milk heat treatment is reduced and, partly, compensated yielding in moderate increase of storage modulus. In the case of extreme heat treatment, casein concentration has light effect on coagulation process resulting in significant reduction of storage modules of samples with highest protein concentration.

Key words: Milk heat treatment • Ultrafiltration • Coagulation • Storage modulus