

**А.М. Осинцев, Л.А. Остроумов, Е.А. Николаева**

## **МОДЕЛЬ РАЗВИТИЯ РИСУНКА В СЫРАХ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ВТОРОГО НАГРЕВАНИЯ**

Создана модель развития рисунка в сырах с высокой температурой второго нагревания. В основу разработки модели заложено положение, учитывающее изменение концентрации растворенного в сыре газа, диффузию газа через поверхность сыра и уменьшение концентрации газа в результате метаболической активности ферментов.

Предложенная модель необходима для более глубокого понимания процессов, происходящих в созревающем сыре.

Рисунок, модель, кинетическое уравнение, концентрация, газ, бактерии, углекислый газ, диффузия.

В процессе созревания сыров с высокой температурой второго нагревания образуется рисунок, состоящий из глазков разных размеров. Установлено, что инициатором образования рисунка в подобных сырах являются пропионовокислые и молочнокислые бактерии, которые разлагают молочную кислоту или лактаты с образованием пропионатов, ацетатов и углекислого газа [1, 2, 3].

Выделяющаяся в результате брожения углекислота, скапливаясь в микропустотах сыра, образует глазки. Химический анализ состава газов в глазках показал, что они состоят главным образом из углекислоты (от 50 до 90 %). Кроме того, в глазках может присутствовать азот (от 9 до 20 %), представляющий, вероятнее всего, остаток растворенного в сыре атмосферного воздуха, и водород в количестве (от 0 до 15 %). Кислород и аммиак встречаются в виде следов (менее 0,1 %).

Более значительное количество водорода в сырных глазках, как правило, сопровождается рядом пороков сыра. В таких сырах наблюдается вспучивание, приводящее к резкому увеличению объема или даже разрыву сыров из-за интенсивного газообразования. Обычно сыры, подверженные вспучиванию, имеют слащавый, прогорклый вкус с резким запахом масляной кислоты, мажущуюся консистенцию и белесый цвет теста. Возбудителем этих пороков являются маслянокислые бактерии, сбраживающие лактаты с образованием, в качестве основных продуктов, масляной и уксусной кислот, а также углекислоты и водорода [4, 5].

Типичная схема развития рисунка в сыре обычно выглядит следующим образом. На завершающих стадиях прессования в пространстве между зёрнами образуются мельчайшие пустоты, заполненные выделенным из сыворотки и зерна растворенным воздухом. Эти пустоты и являются потенциальными зародышами глазков. Впоследствии, в результате метаболической активности микроорганизмов, наступает насыщение сырной массы газами. При высокой объемной скорости продуцирования углекислого газа и водорода бактериями происходит развитие рисунка [6, 7]. Рост газового пузырька в сырном тесте начинается в том случае, если при данном давлении смеси газов в пузырьке равновесие между растворимостью и выделением газа смещает

ся в сторону выделения. Это равновесие зависит от размеров глазка и состава газовой смеси. Например, при формовании и прессовании сыра в специальной барокамере, где создается разрежение вакуумным насосом, происходит интенсивная эвакуация газовой фазы. Это приводит к образованию плотного монолита сырной массы и ликвидации газовых полостей, из которых в дальнейшем могли бы развиваться сырные глазки.

Известно, что при интенсивном вакуумировании сырной массы рисунок в ней не образуется, несмотря на достаточно высокие органолептические показатели зрелого сыра.

В первой части работы рассматривали кинетику образования углекислоты и водорода при пропионовокислом и маслянокислом брожении.

Рост популяции бактерий описывается кинетическими дифференциальными уравнениями [8].

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_1}{\partial t} &= \mu_1 \cdot e^{-\kappa_1(C/\alpha_C + H/\alpha_H)} \frac{L}{\lambda + L} B_1, \\ \frac{\partial B_2}{\partial t} &= \mu_2 \cdot e^{-\kappa_2(C/\alpha_C + H/\alpha_H)} \frac{L}{\lambda + L} B_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $B_1$  и  $B_2$  - концентрации бактерий;  $L$  - концентрация молочной кислоты;  $C$  - концентрация углекислого газа растворенного в сыре;  $H$  - концентрация растворенного в сыре водорода;  $\alpha_C$  и  $\alpha_H$  растворимости соответственно углекислого газа и водорода в воде.

Параметры  $\mu$ ,  $\kappa$  и  $\lambda$  имеют следующий смысл. Величины  $\mu_1$  и  $\mu_2$  являются максимальными удельными скоростями роста популяций бактерий; коэффициенты  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  определяют интенсивность ингибирования роста популяции продуктами жизнедеятельности бактерий, в данном случае растворенными в сыре газами, например, из-за насыщения ими сыворотки и уменьшения вследствие этого активности воды; коэффициенты  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  определяют количество лактатов, при котором их дефицит начинает оказывать влияние на развитие бактерий (ингибирование субстратом). Индексы 1 и 2 относятся соответственно к пропионовокислому и маслянокислому брожению.

Если считать, что изменение концентрации молочной кислоты связано только с ее сбраживанием пропионовокислыми и маслянокислыми бактериями, то кинетика ее уменьшения подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{dL}{dt} = -v_1 \cdot \mu_1 \cdot e^{-\kappa_1(Q\alpha_c + H\alpha_H)} \frac{L}{\lambda + L} - v_2 \cdot \mu_2 \cdot e^{-\kappa_2(Q\alpha_c + H\alpha_H)} \frac{L}{\lambda + L} \quad (2)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  - соответствуют среднему числу молекул лактозы, потребляемой одной бактерией.

Следует отметить, что уравнения (1) и (2) являются упрощенными. В них не учитывается наличие различных штаммов бактерий в популяциях и особенности их метаболизма, не принимается во внимание возможное самоограничение популяции в процессе ее роста или наличие альтернативных каналов реакций. По сути, кинетика брожения описывается на основе схемы Михаэлиса-Ментен с возможностью учета ингибирования процесса одним из продуктов реакции.

Результаты численного решения системы и их сравнение с экспериментальными данными представлены на рис. 1. Наилучшее совпадение получено при следующих значениях модельных параметров:

$$\mu_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/с}; \quad v_1 = 1 \cdot 10^3; \quad \kappa_1 = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль}^{-1}; \\ \lambda_1 = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль/м}^3.$$

Как видно из рисунка, модель дает неплохое качественное согласие с экспериментальными данными. Наблюдаемое расхождение объясняется в основном двумя факторами. Во-первых, температура в течение процесса заметно изменялась: после 50-ти суток созревания при температуре около 22 °С сыр был перенесен в помещение с температурой около 12 °С, где хранился оставшееся время (модельные расчеты осуществлялись для постоянной температуры). Во-вторых, модельные расчеты представляют непосредственную скорость выделения углекислого газа в сырной массе, тогда как в эксперименте измерялось выделение  $\text{CO}_2$  сырым бруском, после диффузии газа сквозь сырную массу, что проявляется в сдвиге экспериментальных точек в область более поздних времен.

На рис. 2 представлены результаты моделирования газового состава полостей в сыре. Для простоты выбрана двухкомпонентная смесь, состоящая только из углекислого газа и азота. Эта модель приблизительно соответствует условиям созревания сыра без маслянокислого брожения. Концентрация азота в сыре считается постоянной и соответствует концентрации атмосферного азота воздуха, растворенного изначально в сырной массе.

Проведенные оценки на основе решения упрощенной кинетической модели показали, что она обеспечивает качественно правильные результаты, вполне удовлетворительно согласующиеся количественно с экспериментальными данными, что позволяет, в принципе использовать эту модель для проведения виртуального исследования процесса

газообразования от различных технологических параметров.

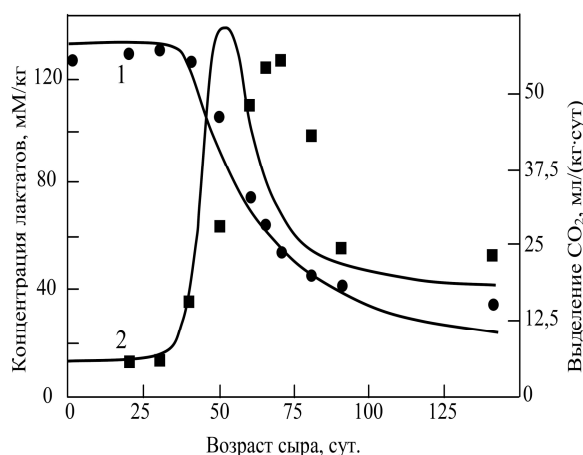


Рис. 1. Изменение содержания лактатов (1) и выделение  $\text{CO}_2$  (2) во время созревания сыра «Советский»: точки - экспериментальные данные; сплошная линия - результат моделирования

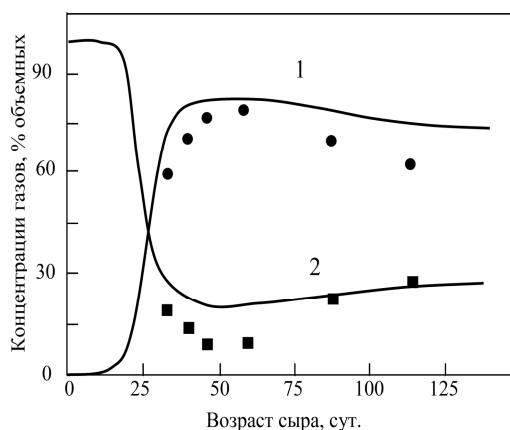


Рис. 2. Относительные концентрации углекислого газа (1) и азота (2) в глазках во время созревания сыра «Советский»: точки - экспериментальные данные; сплошная линия - результат моделирования

Основу разрабатываемой модели развития рисунка в сыре составляет положение, учитывающее возможность изменения концентрации растворенного в сыре газа за счет его выделения из пузырьков, диффузию газов через поверхность сыра наружу и уменьшение концентрации газа в результате метаболической активности различных ферментов.

Всю систему уравнений, представляющую собой основу предлагаемой модели, можно условно разделить на три группы. Первая группа представляет кинетические уравнения для изменения концентраций различных газов, растворенных в массе сыра:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{3} v_1 \cdot \mu_1 \cdot e^{-\kappa_1 C} \frac{L}{\lambda + L} B_1 + \frac{1}{2} v_2 \cdot \mu_2 \cdot e^{-\kappa_2 C} \frac{L}{\lambda + L} B_2 + \pi d^2 \frac{n}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_C}} \left( C_0 - \frac{C}{\alpha_C} \right) - \xi \frac{S}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_C}} C - \chi_C C, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} &= \frac{1}{2} v_2 \cdot \mu_2 \cdot e^{-\kappa_2 C} \frac{L}{\lambda + L} B_2 + \pi d^2 \frac{n}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_H}} \left( H_0 - \frac{H}{\alpha_H} \right) - \xi \frac{S}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_H}} H, \\ \frac{\partial O}{\partial t} &= \pi d^2 \frac{n}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_O}} \left( O_0 - \frac{O}{\alpha_O} \right) - \xi \frac{S}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_O}} \left( O - \frac{O_A}{\alpha_O} \right) - \chi_O O, \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= \pi d^2 \frac{n}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_N}} \left( N_0 - \frac{N}{\alpha_N} \right) - \xi \frac{S}{V} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_N}} \left( N - \frac{N_A}{\alpha_N} \right). \end{aligned}$$

где  $S$  - площадь поверхности сыра;  $V$  - его объем;  $B$  - концентрация бактерий;  $L$  - концентрация молочной кислоты (лактатов).

Параметры  $\mu$ ,  $\kappa$  и  $\lambda$  имеют следующий смысл. Величина  $\mu$ , является максимальной удельной скоростью роста популяции бактерий; коэффициент  $\kappa$  определяет интенсивность ингибирования роста популяции продуктами жизнедеятельности бактерий, в данном случае растворенным в сыворотке газом, например, из-за насыщения им сыворотки и уменьшения вследствие этого активности воды; коэффициент  $\lambda$  определяет количество молочной кислоты, при котором ее дефицит начинает оказывать влияние на развитие бактерий (ингибирование субстратом);  $v$  - соответствует среднему числу молекул лактатов, потребляемой одной бактерией;  $R_M$  - газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура;  $d$  - диаметр пузырьков газа;  $n$  - их количество;  $C$ ,  $H$ ,  $O$  и  $N$  - соответственно концентрации углекислоты, водорода, кислорода и азота;  $M$  с соответствующими индексами обозначает молярные массы газов:  $\alpha$  - их растворимости;  $\chi$  - константа, характеризующая скорость уменьшения концентрации данного газа за счет его метаболической переработки в объеме сыра. Коэффициент  $\chi < 1$  характеризует уменьшение проницаемости поверхности сыра для газов по сравнению с его внутренней областью. Индексы 1 и 2 относятся соответственно к пропионовокислоту и маслянокислоту брожению. Индекс 0 относится к концентрациям газов внутри пузырька, а индекс  $A$  - к концентрациям в атмосфере. Необходимо помнить, что концентрации всех веществ в массе сыра нормируются на содержание влаги.

Газовый обмен внутри пузырьков описывается второй группой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_0}{\partial t} &= \left( \frac{C}{\alpha_C} - C_0 \right) \frac{6}{d} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_C}} - C_0 \frac{3}{d} \frac{\partial d}{\partial t}, \\ \frac{\partial H_0}{\partial t} &= \left( \frac{H}{\alpha_H} - H_0 \right) \frac{6}{d} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_H}} - H_0 \frac{3}{d} \frac{\partial d}{\partial t}, \\ \frac{\partial O_0}{\partial t} &= \left( \frac{O}{\alpha_O} - O_0 \right) \frac{6}{d} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_O}} - O_0 \frac{3}{d} \frac{\partial d}{\partial t}, \\ \frac{\partial N_0}{\partial t} &= \left( \frac{N}{\alpha_N} - N_0 \right) \frac{6}{d} \sqrt{\frac{8R_M T}{\pi M_N}} - N_0 \frac{3}{d} \frac{\partial d}{\partial t}. \end{aligned} \quad (4)$$

Число пузырьков и их размер определяется третьей группой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \begin{cases} \frac{1}{C_{0all}} \left( \frac{V}{3V_0} \frac{\partial C_{all}}{\partial t} - n \frac{\partial C_{0all}}{\partial t} \right), & d < d_F; \\ 0, & d > d_F; \end{cases} \\ \frac{\partial d}{\partial t} &= \begin{cases} \frac{4V}{3\pi d^2 C_{0all} n} \frac{\partial C_{all}}{\partial t} - \frac{d}{3} \frac{\partial C_{0all}}{\partial t}, & \frac{\partial C_{0all}}{\partial t} > 0; \\ 0, & d > d_F, \quad \frac{\partial C_{0all}}{\partial t} < 0; \end{cases} \end{aligned} \quad (5)$$

где  $C_{all} = C + H + O + N$ ,  $C_{0all} = C_0 + H_0 + O_0 + N_0$ .

Здесь учитывается, что до тех пор, пока размеры пузырька не достигли предела упругой деформации  $d_F$ , его размер изменяется обратимо. При  $d > d_F$  в случае увеличения концентрации газа внутри пузырька происходит его рост, а при понижении концентрации - размер пузырька остается неизменным. Для включения числа пузырьков в кинетическую схему модели считается, что примерно одна треть выделяющегося газа идет на формирование новых пузырьков, а две трети - на рост уже сформировавшихся глазков. Такое деление примерно соответствует соотношению энергетических затрат между рождением новых глазков и увеличением объема уже имеющихся.

На рис. 3 и 4 показаны результаты расчетов на основе представленной модели. Для простоты выбрана двухкомпонентная смесь, состоящая только из углекислого газа и азота. Эта модель приблизительно соответствует условиям созревания сыра без маслянокислого брожения.

Для расчетов выбраны следующие параметры: начальный размер пузырька  $d_0 = 0,2$  мм; начальная концентрация глазков  $n_0 = 10$  дм<sup>-1</sup>. Модельные кривые получены при следующих значениях параметров:  $\mu_1 = 3,5 \cdot 10^{-5}$  моль/с;  $v_1 = 1 \cdot 10^3$ ;  $\kappa_1 = 1,5 \cdot 10^{-1}$  моль<sup>-1</sup>;  $\lambda_1 = 1,7 \cdot 10^{-11}$  моль/м<sup>3</sup>,  $d_F = 1$  мм.

Наблюдаемое расхождение с экспериментом на рис. 3 объясняется в основном тем, что модельные расчеты представляют непосредственную скорость выделения углекислого газа в сырной массе, тогда как в эксперименте измерялось выделение  $CO_2$  сырным бруском, после диффузии газа сквозь сырную массу.

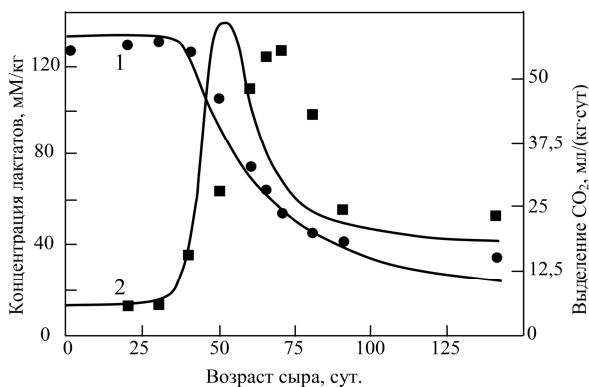


Рис. 3. Изменение содержания лактатов (1) и выделения  $\text{CO}_2$  (2) во время созревания сыра: точки - экспериментальные данные; сплошная линия - результат моделирования

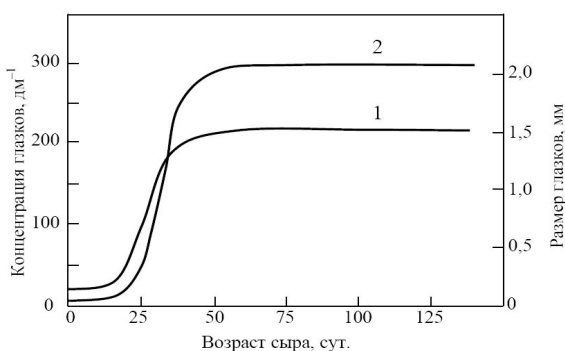


Рис. 4. Изменение концентрации пузырьков (1) и их размеров (2) во время созревания сыра с высокой температурой второго нагревания

Основным преимуществом предложенного подхода является его гибкость и универсальность. В частности он позволяет легко добавлять в модель

новые уравнения, определяющие, например, дополнительные виды микробиологической активности.

Проведенные оценки на основе решения упрощенной кинетической модели показали, что она обеспечивает качественно правильные результаты, вполне удовлетворительно согласующиеся количественно с экспериментальными данными, что позволяет, в принципе, использовать эту модель для проведения виртуального исследования процесса газообразования в зависимости от различных технологических параметров.

Несмотря на кажущуюся сложность и громоздкость модели, она, по своей сути, является достаточно наглядной и универсальной. Например, в ее рамках достаточно просто учесть любые возможные типы бактериального метаболизма. Кроме того, модель качественно правильно описывает процесс зарождения и развития рисунка в сыре. В частности, снижение интенсивности газовой выделения приводит к отсутствию пузырьков газа в созревшем сыре из-за обратимого схлопывания пузырьков малых размеров в полном соответствии с экспериментальными данными. Аналогичный эффект возникает и в случае очень малых начальных размеров затравочных полостей, что соответствует, например, вакуумному прессованию сыра. Все эти особенности в совокупности с тенденцией к очень быстрому и существенному увеличению вычислительных мощностей персональных компьютеров позволяет надеяться, что уже в ближайшем будущем численное моделирование формирования рисунка в сыре на основе изложенного в данной работе подхода станет одним из инструментов исследователей и технологов. Предложенный метод может быть полезным и для более глубокого понимания процессов, протекающих в созревающем сыре.

#### Список литературы

1. Майоров А.А. Исследование развития рисунка в «советском» сыре / А.А. Майоров // Автореф. дис...канд. техн. наук. - Л., 1979. - 26 с.
2. Гудков А.В. Сыроделие: технологические, биологические и физико-химические аспекты / Под редакцией С.А. Гудкова. - М.: Де Ли принт, 2003. - 800 с.
3. Гудков А.В. Микробиологические аспекты управления качеством сычужных сыров / А.В. Гудков // Дис. ....д-ра техн. наук. - М., 1993. - 61 с.
4. Перфильев Г.Д., Гудков А.В. Возбудители маслянокислого брожения в сырах и методы борьбы с ними / Г.Д. Перфильев, А.В. Гудков // Обзорная информация. - ЦНИИТЭИММП, 1981. - 40 с.
5. Перфильев Г.Д. Основные направления научных исследований и практические разработки в области микробиологии и биотехнологии сыроделия / Г.Д. Перфильев // Масло. Сыр. Состояние, проблемы, перспективы развития: Сб. мат. НТК. - Углич, 2003. - С. 6-9.
6. Майоров А.А. Формирование структурно-механических свойств сыра / А.А. Майоров, Е.А. Николаева. - Барнаул, 2005. - 223 с.
7. Табачников В.П. Реологические методы исследования сырной массы / В.П. Табачников, П.Ф. Крашенинин. - Труды ВНИИМС. - М., 1972. - С. 223-241.
8. Осинцев А.М. Моделирование индукционной стадии коагуляции молока. 1. Кислотная коагуляция / А.М. Осинцев, В.И. Брагинский, Л.А. Остроумов // Хранение и переработка сельхозсырья, 2000. - № 7. - С. 9-13.

## **SUMMARY**

**A.M. Osintsev, L.A. Ostroumov, E.A. Nikolaeva**

### **Model of development of figure in cheeses with a heat of the second heating**

The model of development of figure in cheeses with a heat of the second heating is created. In a basis of development of model position considering change of concentration of the gas dissolved in cheese, diffusion of gas through a surface of cheese and reduction of concentration of gas as a result of metabolic activity of enzymes is incorporated.

The Offered model is necessary for deeper understanding of the processes occurring in ripening cheese.

Figure, model, the kinetic equation, concentration, gas, bacteria, carbonic gas, diffusion.

