Kiselinsko-toplinska koagulacija mlijeka pomoću različitih organskih kiselina

Kojić, Nataša

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:860222

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Nataša Kojić

KISELINSKO-TOPLINSKA KOAGULACIJA MLIJEKA POMOĆU RAZLIČITIH ORGANSKIH KISELINA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, svibanj 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za mljekarstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij prehrambenog inženjerstva

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda
Tema rada je prihvaćena na VI (šestoj) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2015./2016. održanoj 31. ožujka 2016.
Mentor: doc. dr. sc. *Mirela Lučan*
Komentor: doc. dr. sc. Krešimir Mastanjević
Pomoć pri izradi: Ana Domaćinović, dipl. ing.

Kiselinsko-toplinska koagulacija mlijeka pomoću različitih organskih kiselina

Nataša Kojić, 318-DI

Sažetak: Domaći kuhani sir je karakterističan za područje sjeverozapadne Hrvatske te je najčešći proizvod većine slavonskih obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava. Postoje dvije vrste ovog sira, dimljeni i nedimljeni, koji imaju oblik koluta različitih dimenzija. Najčešće se proizvodi od kravljeg mlijeka uz octenu kiselinu, u zadnje vrijeme i od kozjeg, odnosno mješavine kozjeg i kravljeg. U svrhu ispitivanja mogućnosti koagulacije mlijeka pomoću različitih kiselina proizvedeni su sirevi sa šest različitih kiselina. Proizvedenim sirevima su zatim određivani kemijski sastav, prinos, senzorska analiza, teksturalna analiza, te analiza boje. Može se zaključiti da je moguća primjena različitih kiselina u grušanju mlijeka za proizvodnju kuhanog sira, a senzorski je najprihvatljiviji onaj proizveden djelovanjem vinske kiseline

Ključne riječi: kuhani sir, organske kiseline, kemijski sastav, prinos, senzorska analiza

Rad sadrži: 78 stranica
50 slika
10 tablica
3 priloga
36 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1.	prof. dr. sc. *Vedran Slačanac*	predsjednik
2.	doc. dr. sc. *Mirela Lučan*	član-mentor
3.	doc. dr. sc. *Krešimir Mastanjević*	član-komentor
4.	prof. dr. sc. *Vinko Krstanović*	zamjena člana

Datum obrane: 18. svibnja 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technology
Subdepartment of Dairy
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program ...

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Dairy technology
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VI (six) held on March 31, 2016.
Mentor: *Mirela Lučan,* PhD, assistant prof.
Cosupervisor: *Krešimir Mastanjević,* PhD, assistant prof.
Technical assistance: *Ana Domaćinović*

Heat-acid coagulation of milk using different organic acids

Nataša Kojić, 318-DI

Summary: Cooked cheese is a characteristic cheese in northwestern Croatia and is the most common family farm product in Slavonia. There are two types of this cheese, smoked and unsmoked, in the shape of different sized rings. They are usually made from cow's milk and acetic acid, lately also from goat milk or a mixture of cow and goat milk. With the objective of finding out the possibility of milk coagulation using different organic acids, cheeses were made with six different acids. They were then analysed for chemical properties, yield, sensory properties, textural and color properties to determine which acid has the most optimal effect on the final product.

Key words: cooked cheese, organic acids, chemical properties, yield, sensory analysis

Thesis contains: 78 pages
50 figures
10 tables
3 supplements
36 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. *Vedran Slačanac,* PhD, full prof. — chair person
2. *Mirela Lučan,* PhD, assistant prof. — supervisor
3. *Krešimir Mastanjević,* PhD, assistant prof. — co-supervisor
4. *Vinko Krstanović,* PhD, full prof. — stand-in

Defense date: May 18, 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem svojoj obitelji i bližnjima na podršci kroz godine školovanja, te profesorima i kolegama koji su olakšali i uljepšali studiranje. Također zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Mireli Lučan na vremenu, strpljenju i radu posvećenom meni i ovom radu.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. NAČINI KOAGULACIJE MLIJEKA 4

2.1.1. Koagulacija djelovanjem kiselina 5

2.1.2. Koagulacija djelovanjem enzima 6

2.1.3. Koagulacija djelovanjem topline 8

2.2. PROIZVODNJA SIRA KISELINSKO TOPLINSKOM KOAGULACIJOM 8

2.2.1. Podjela sireva 9

2.2.2. Kuhani sir 11

2.2.3. Inačice kuhanog sira 12

2.2.4. Industrijska proizvodnja kuhanog sira 14

2.3. PRIMJENA KISELINA U PROIZVODNJI SIRA 15

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. ZADATAK 18

3.2. MATERIJAL I METODE 18

3.2.1. Sirovine 18

3.2.2. Ispitivanje potrebne koncentracije kiseline za grušanje mlijeka 19

3.2.3. Laboratorijska proizvodnja kuhanog sira 19

3.2.4. Analiza mlijeka za sirenje 22

3.2.5. Prinos sira 23

3.2.6. Određivanje kemijskog sastava sira 25

3.2.7. Senzorska analiza 27

3.2.8. Određivanje svojstava teksture sira 29

3.2.9. Analiza boje sireva 31

3.2.10. Statistička obrada rezultata 34

4. REZULTATI I RASPRAVA 35

4.1. SASTAV MLIJEKA ZA SIRENJE 36

4.2. ISPITIVANJE POTREBNE KONCENTRACIJE KISELINA ZA GRUŠANJE MLIJEKA 36

4.3. PARAMETRI PROIZVODNJE KUHANOG SIRA 37

4.4. KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA KUHANOG SIRA 38

4.5. PRINOS SIRA I ISKORIŠTENJE SASTOJAKA MLIJEKA 40

4.6. SENZORSKA OCJENA SIREVA 46

4.6.1. Opis sireva 46

4.6.2. Senzorska ocjena mladih sireva metodom bodovanja 48

4.7. TEKSTURA SIRA 52

4.8. REZULTATI ANALIZE BOJE SIRA 56

5. ZAKLJUČCI 61

6. LITERATURA 65

7. PRILOZI 69

1. UVOD

Sir je prehrambeni proizvod karakterističan po svom najvažnijem sastojku-kazeinu. Tijekom povijesti često je bio osnovna hrana, katkad i jedini izvor proteina. Prerada mlijeka u sir klasičan je primjer čuvanja hrane dulje razdoblje (Havranek i sur., 2014.).

U ovom diplomskom radu istraživan je kuhani sir. Domaći kuhani sir je hrvatski sir koji se tradicionalno proizvodi na širem području sjeverozapadne Hrvatske (Bilogora, Zagrebačka okolica, Lika, Banovina, Gorski kotar), ali je također, uz svježi kravlji sir i škripavac, najčešći proizvod većine slavonskih obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava. Ima oblik koluta, odnosno krnjeg stošca različitih dimenzija. Postoje dvije vrste kuhanog sira: dimljeni i nedimljeni. Kuhani sir se proizvodi od kravljeg mlijeka, a u posljednje vrijeme pojedini proizvođači ga proizvode i od kozjeg, odnosno mješavine kozjeg i kravljeg (Kirin, 2006).

U ovom radu će se provesti proizvodnja domaćih kuhanih sireva djelovanjem šest različitih kiselina, te će se ispitati njihov kemijski sastav, pH vrijednost, aktivitet vode, boja uzoraka sira te tekstura i senzorska svojstva.

2. TEORIJSKI DIO

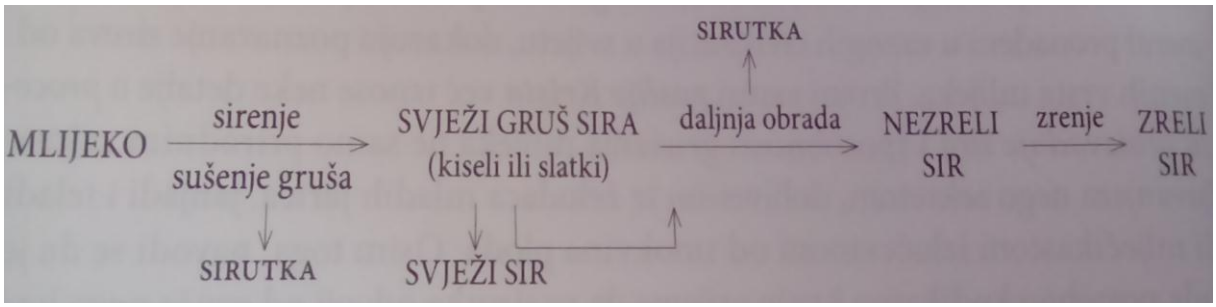
2.1. NAČINI KOAGULACIJE MLIJEKA

U proizvodnji sira zgrušavanje mlijeka može se postići na nekoliko načina, ali bez obzira na vrstu proteina (kazein ili proteini sirutke) ili način koagulacije mlijeka (djelovanjem kiseline, enzima ili topline), osnovni je mehanizam zbivanja vrlo sličan:

- destabilizacija globula proteina (denaturacija), tj. poremećaj prirodne strukture, što je rezultat fizikalno-kemijskih promjena – razgradnje proteina, zbog kojih se smanjuju sile odbijanja između promijenjenih globula, što dovodi do slijedeće pojave;
- zbližavanje razdvojenih globula (asocijacija) proteina;
- povezivanje promijenjenih globula (agregacija), koje uvjetuje daljnju izmjenu strukture zbog međumolekularnih interakcija i dolazi do organiziranja nove stabilne strukture proteina (povezane različitim vezama);
- oblikovanje trodimenzionalne mreže proteina povezanih u gel, koja obuhvaća preostalu tekuću fazu i čini polučvrsti sustav – koagulum ili gruš (mlijeka ili sirutke) (Tratnik, 1998).

Kazein je specifična bjelančevina mlijeka koja se u prirodi nalazi samo u mlijeku. To je fosfo protein u kojem je vezana glavnina mliječnih fosfata. U kravljem mlijeku kazein se nalazi u sastavu bjelančevina u količini od 80% (Havranek i Rupić, 2003.).

Da bismo izazvali koagulaciju kazeina, potrebno je ukloniti činitelje njegove stabilnosti u mlijeku, što se u praksi provodi djelovanjem kiseline ili djelovanjem proteolitičkih enzima (Tratnik, 1998).

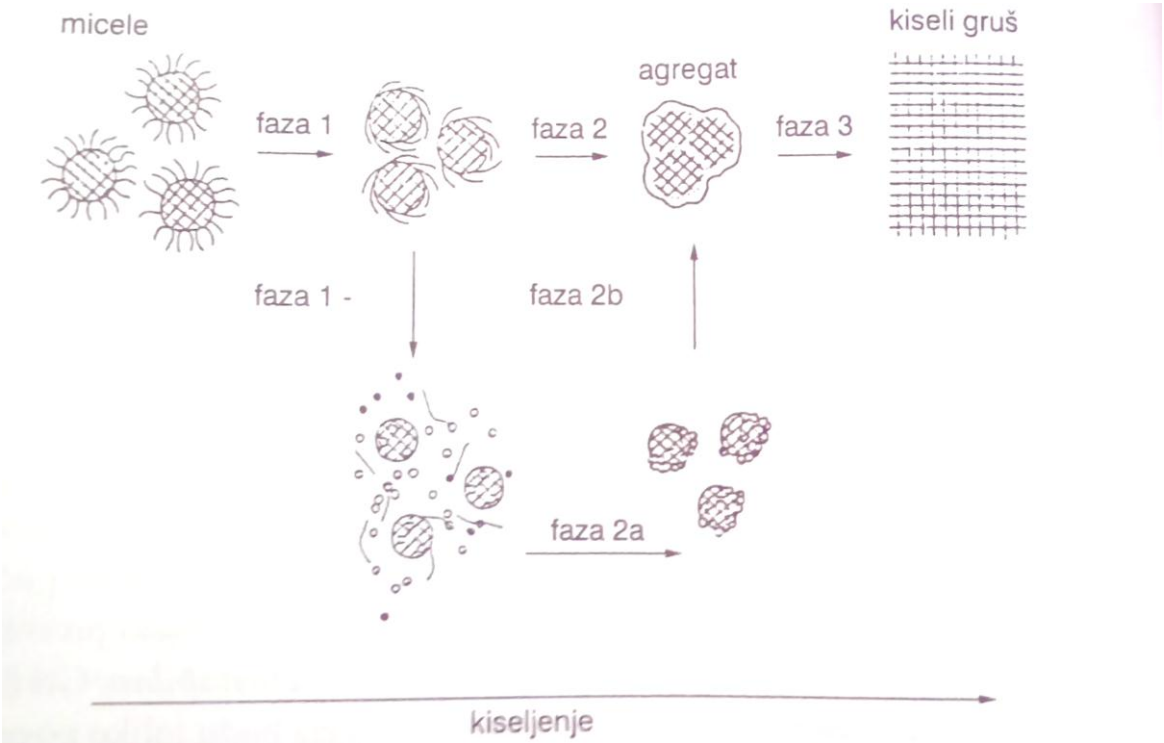


Slika 1 Shema proizvodnje svježeg i zrelog sira (Tratnik i Božanić, 2012.)

2.1.1. Koagulacija djelovanjem kiselina

Tratnik (1998.) navodi da se destabilizacija proteina i grušanje mlijeka djelovanjem kiselina može provesti na više načina ili njihovom kombinacijom:

- Izravnim zakiseljavanjem mlijeka:
    1. Dodatkom neke kiseline (mliječne, limunske, octene, fosforne, klorovodične) do određenog stupnja kiselosti mlijeka;
    2. S pomoću glukono-delta-laktona (GDL) koji je prirodni lakton glukonske kiseline. GDL je prah topljiv u mlijeku, koji se postupno hidrolizira u glukonsku kiselinu, pa brzina zakiseljavanja mlijeka ovisi o količini dodanog praha, temperaturi, te puferskom kapacitetu mlijeka.
- Mliječno kiselim vrenjem – postupnim zakiseljavanjem mlijeka do izoelektrične točke kazeina (oko pH 4,6) djelovanjem mezofilne kulture bakterija mliječne kiseline.



Slika 2 Slijed zbivanja tijekom oblikovanja kiselog gruša (Tratnik i Božanić, 2012.).

Ako se zakiseljavanje provede brzo, dodavanjem neke mineralne ili organske kiseline, nastaju pahuljaste tvorevine kazeina pri pH 4,6 raspršene u sirutki, dok progresivnim i postupnim

zakiseljavanjem mliječnom kiselinom ili GDL-om nastaje glatki homogeni gruš koji zadržava početni volumen mlijeka (Havranek i sur.,2014.).

Tijekom postupnog zakiseljavanja mlijeka događaju se malo po malo određene fizikalno kemijske promjene:

- Težnja prema destabilizaciji micela kazeina (dezagregacija) – rezultat djelovanja kiseline do određenog stupnja i pri tome nastalih promjena:
    1. Otapanje kazeina unutar micela, a i koloidnog Ca-fosfata, koji je pri temperaturi mlijeka od 20 do 30°C, nakon smanjenja pH-vrijednosti na 5,2-5,3 potpuno topljiv;
    2. Odvajanje pojedinih frakcija kazeina od micela, osobito β-kazeina (ovisi o pH i temperaturi vrenja), uz popratno povećanje udjela slobodnih kazeina u serumu mlijeka;
    3. Povećanje topljivosti i poroznosti micela zbiva se tijekom opadanja pH mlijeka od početne 6,7 do pH 5,3-5,4.
- Težnja prema povezivanju micela kazeina (agregacija) – rezultat promjena tijekom daljnjeg zakiseljavanja mlijeka;
    1. Smanjenje neto-negativnog naboja kazeina i povećanje hidrofobnosti micela događa se stalno tijekom opadanja Ph-vrijednosti;
    2. Smanjenje topljivosti micela pojavljuje se tek nakon smanjenja pH-vrijednosti na 5,4 pa do postizanja pH-izoelektrične točke kazeina (pH ~4,6);
    3. Povećanje ionske jakosti u serumu mlijeka zbiva se tijekom opadanja pH mlijeka zbog stalne disocijacije kalcija od micela (Tratnik i Božanić, 2012.).

2.1.2. Koagulacija djelovanjem enzima

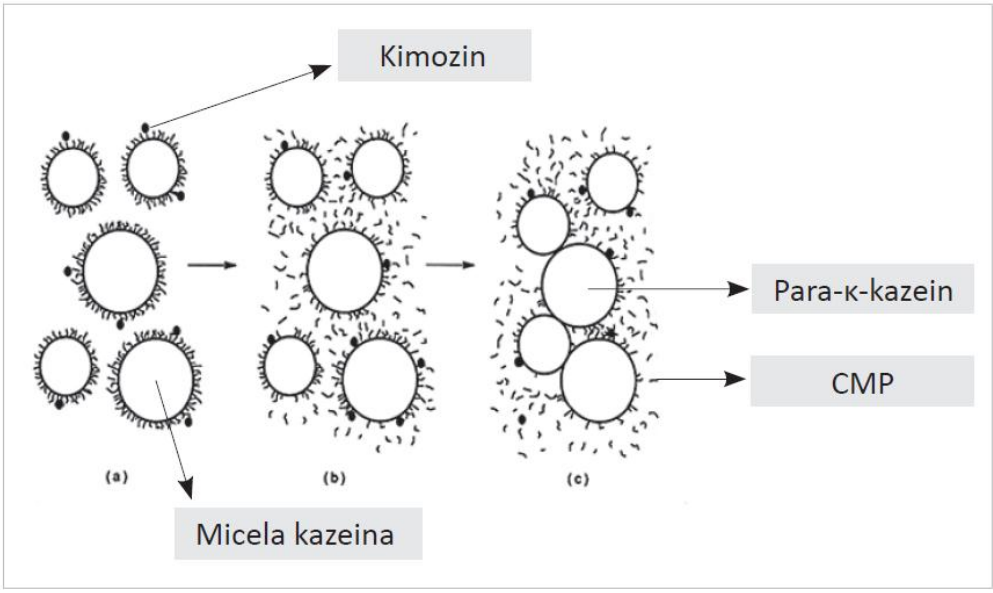
Grušanje mlijeka proteolitičkim enzimima jedan je od najstarijih postupaka u sirarskoj tehnologiji, koji se provodi već nekoliko stoljeća u proizvodnji polutvrdih i tvrdih sireva. Uglavnom se za to koristio pripravak kimozina, izoliran iz četvrtog dijela želuca (sirišta) mladih preživača u dobi od 10 do 30 dana. Naglim razvojem sirarske industrije tijekom 20.

stoljeća počinje istraživanje ostalih mogućnosti, kao što su pepsin ili enzimski pripravci izolirani iz plijesni i bakterija. Kimozinski pripravak (Renin ili sirilo) je ekstrakt probavnih enzima životinjskog podrijetla, a sastoji se od 80 -90% kimozina i pepsina (Tratnik i Božanić, 2012.).

Postoje biljke čiji mliječni sok ima dobra koagulacijska svojstva, primjerice kao mliječni sok smokve i španjolske artičoke. Za proizvodnju koagulacijskih pripravaka biljnog podrijetla mogu se koristiti kopriva, češnjak, papaja, ananas, fikus, ricinus ili sljez. Ovi koagulacijski pripravci često se koriste u tradicionalnoj proizvodnji nekih mediteranskih sireva (Tratnik i sur., 2015.).

Bylund (1995) objašnjava da proteolitički enzimi napadaju veze molekule κ-kazeina i presjecaju lanac, stvarajući topljivi dio koji odlazi u sirutku, i netopljivi koji ostaje u grušu zajedno sa α- i β-kazeinom i zove se para-κ-kazein. Do grušanja dolazi zbog naglog uklanjanja hidrofilnih makropeptida i nestabilnosti u intermolekularnim vezama. Stvaraju se veze između hidrofobnih dijelova, pojačane kalcijevim vezama koje se stvaraju kada molekule vode u micelama odlaze iz strukture.

Taj proces se stoga može podijeliti u tri faze: primarna enzimska gdje dolazi do destabilizacije micele kazeina, sekundarna neenzimska u kojoj dolazi do agregacije promijenjenih micela i tercijarna faza (otpuštanje sirutke) (Tratnik i Božanić, 2012.).



Slika 3 Djelovanje sirila na kazeinske micele (Tratnik i sur., 2015.).

2.1.3. Koagulacija djelovanjem topline

Denaturacija proteina djelovanjem topline koristi se kod proizvodnje sira od sirutke, a zasniva se na zagrijavanju sirutke pri visokoj temperaturi kroz određeno vrijeme (optimalno pri 90-95°C, 10-20 minuta). Tako se postiže denaturacija i koagulacija termolabilnih frakcija sirutkinih proteina, koji se tada mogu iskoristiti u prehrambene svrhe u obliku:

- albuminskog mlijeka (5-10% suhe tvari);
- proteinske mase (15-20% suhe tvari);
- albuminskog sira (više od 20% suhe tvari) (Tratnik i Božanić, 2012.).

Najpoznatiji sir ovoga tipa je Ricotta, podrijetlom iz Italije. Na našim područjima takav se sir naziva skuta ili albuminski sir (Tratnik i sur., 2015.).

Najbolja Ricotta se dobiva od vrlo slatke sirutke (pH>6,4-6,5) bez ili s dodatkom mlijeka ili kiseline. Tijekom zagrijavanja, proteini počinju koagulirati na oko 70°C. Brzina koagulacije se povećava kako se temperatura penje do 90°C pri čemu se stvara tanak sloj gruša na površini sirutke. Kada je koagulacija gotova i gruš je čvrst (nakon 10-20 minuta na 90°C), gruš se uklanja s perforiranom žlicom ili cjedilom u drugu posudu. Nakon uklanjanja prvog gruša, dodatak kiseline (do oko pH 5,9) dovodi do stvaranja drugog gruša grublje strukture. Ako je pH vrijednost pravilna, sirutka postaje bistra. Ukoliko se doda mlijeko ili obrano mlijeko, sirutka može imati pH i 6,1; te je veće iskorištenje (Lučan, 2015.).

U skandinavskim zemljama, poglavito Norveškoj, iz sirutke se radi jedna specifična vrsta sira naziva Mysost. To je sir tamno-žute, gotovo smeđe boje, vrlo zbijene strukture slične maslacu. On se proizvodi od vrlo zgusnute sirutke, uz dodatak vrhnja kuhanjem mlijeka, vrhnja i sirutke. Ima sladak i trpak okus sa slabim okusom karamele (Tratnik i sur., 2015.).

2.2. PROIZVODNJA SIRA KISELINSKO TOPLINSKOM KOAGULACIJOM

Proizvodnja sira je jedan od nastarijih postupaka konzerviranja lako pokvarljive hrane. Bit proizvodnje je provedba koagulacije proteina, te oblikovanje koaguluma ili gruša uz izdvajanje sirutke (Tratnik i Božanić, 2012.).

2.2.1. Podjela sireva

Prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sireva (»Narodne novine« br. 46/07, 155/08), sirevi su svježi proizvodi ili proizvodi s različitim stupnjem zrelosti koji se proizvode odvajanjem sirutke nakon koagulacije mlijeka (kravljeg, ovčjeg, kozjeg, bivoljeg mlijeka i/ili njihovih mješavina), vrhnja, sirutke, ili kombinacijom navedenih sirovina. U proizvodnji sireva dozvoljena je upotreba mljekarskih kultura, sirila i/ili drugih odgovarajućih koagulacijskih enzima i/ili dozvoljenih kiselina za koagulaciju.

Proizvodnja sira obuhvaća grušanje (sirenje) mlijeka, sušenje gruša i oblikovanje sirnog zrna, što se primjenjuje u proizvodnji svih vrsta sireva, te specifične postupke koji se provode pri daljnjoj obradi gruša.

Sireve možemo podijeliti prema:

- vrsti proteina:

- kazeinski,

- albuminski,

- mješoviti;

- vrsti mlijeka:

- kravlji,

- ovčji,

- kozji,

- bivolji,

- mješoviti;

- načinu grušanja:

- kiseli,

- slatki,

- mješoviti;

- udjelu mliječne masti u suhoj tvari sira:

- posni (<10%),

- polumasni (≥10 i <25%),

- masni (≥25 i <40%),

- punomasni (≥45 i <60%),

- ekstramasni (≥60%);

- udjelu vode u bezmasnoj suhoj tvari sira:

- svježi (69-85%),

- meki (>67%),

- polutvrdi (54-69%),

- tvrdi (49-56%),

- ekstra tvrdi (<51%);

- sličnom procesu proizvodnje:

- sirevi u salamuri,

- sirevi parenog tijesta,

- sirevi s plemenitim plijesnima,

- sirevi s „mazom“,

- topljeni sirevi za mazanje ili rezanje,

- sirutkini sirevi;

- prema načinu zrenja:

- svježi sirevi bez zrenja,

- zrenje u zrionici,

- zrenje u salamuri,

- čedarizacija,

- zrenje sirne grude,

- zrenje umotanih sireva u posebnoj foliji;

- prema području ili mjestu proizvodnje (autohtona tehnologija) (Slačanac, 2015.).

2.2.2. Kuhani sir

Domaći kuhani sir je hrvatski autohtoni sir koji se proizvodi kiselinsko-toplinskom koagulacijom na širem području sjeverozapadne Hrvatske (Bilogora, zagrebačka okolica, Lika, Banovina, Gorski Kotar).

Ima oblik koluta, odnosno krnjeg stošca različitih dimenzija. Postoje dvije vrste kuhanog sira: dimljeni i nedimljeni. Kuhani sir se proizvodi uglavnom od kravljeg mlijeka.

Prema udjelu suhe tvari domaći kuhani sir pripada skupini mekih sireva, prema udjelu vode u nemasnoj tvari sira skupini polutvrdih, te prema udjelu masti u suhoj tvari pripada skupini masnih sireva.

Način proizvodnje kuhanog sira je relativno jednostavan, osigurava dugu trajnost, prihvatljiva organoleptička svojstva, dobar prinos i brzo unovčenje. Osim domaćeg svježeg sira, dobivenog spontanim kiseljenjem sirovog mlijeka, kuhani sir predstavlja najjednostavniji oblik iskorištenja i konzerviranja mliječnih bjelančevina (Kirin, 2006.).

Kirin (2006.) je kuhani sir podijelio na:

- sirutkin ili albuminski sir,
- kuhani sir od mlijeka,
- kuhani sir od svježeg sira.

Sirutkin ili albuminski sir

Ovi se sirevi proizvode od sirutke. Sirutka sadrži proteine sirutke koji koaguliraju zagrijavanjem na visokoj temperaturi (oko 90 − 95°C / 15 − 20 minuta). Oni se konzumiraju svježi bez procesa zrenja i nemaju dug rok trajanja. Imaju pomalo slatkasti okus na kuhano mlijeko koji je posljedica toplinske denaturacije proteina sirutke tijekom procesa proizvodnje. U domaćinstvu, rade se iz ovčje sirutke jer ona ima značajno veći udjel suhe tvari u odnosu na kravlju sirutku pa je prinos sira veći (Tratnik i sur., 2015.).

Kuhani sir od mlijeka

Proizvodnja ovih sireva zasniva se na zagrijavanju sirovog mlijeka na 90-95°C i njegovim izravnim zakiseljavanjem kiselom sirutkom, mlaćenicom ili kiselinom. Dobiveni gruš može se miješati s određenim dodatcima, ili se najčešće soli, oblikuje u kalupima, preša, čime se dobiva konzistencija sira za rezanje. Može se konzumirati odmah nakon proizvodnje, no i nakon dužeg vremena čuvanja. Pored kazeina, ovim se postupkom koaguliraju i sirutkine bjelančevine, što doprinosi većoj hranjivoj vrijednosti i prinosu sira. Tako se u Latinskoj Americi proizvodi Queso Blanco, u Indiji Channa i Paneer (Kirin, 2006.).

Kuhani sir od svježeg sira

Tehnologija kuhanog sira od svježeg sira je posebna jer se sir kuha u sirutki. Jedan od glavnih predstavnika takvog sira je Halloumi.

Proizvodi se na način da pasterizirano mlijeko koaguliramo sirilom 40-50 minuta na 33±1°C. Skuta se ekstrahira, a sirutka zagrijava na 80°- 90°C kroz 30 minuta. Skutu režemo na kockice veličine 1-2 cm^3 te ih prenosimo u kalup i prešamo 1 sat. Oblikovani sir režemo na kockice dimenzija 10x15x5 cm i stavljamo ih u vruću sirutku (94-96°C) te se kuhaju približno 1 sat. Ohlađeni sir suho solimo (Papademas i Robinson, 1998).

2.2.3. Inačice kuhanog sira

Postoji više inačica kuhanog sira u Hrvatskoj i svijetu, ovdje će biti opisano njih nekoliko. Tako se na primjer na području Italije proizvodi Riccota, na području Južne Amerike bijeli sir zvan Queso blanco, a na Bliskom istoku Paneer.

Ricotta

Ricotta je svježi sir koji potječe iz Italije. USDA razlikuje tri vrste ovoga sira: Ricotta od punomasnog mlijeka, Ricotta od mlijeka sa smanjenim udjelom masti, te Ricotta od sirutke ili nemasnog mlijeka (Ricottone). Prve dvije vrste imaju ugodan slatkasti okus ili okus po karameli, dok zadnja ima slatkast okus. To je mek, kremast sir. Tradicionalno se proizvodio od sirutke zaostale nakon proizvodnje Mozzarelle. Mlijeku se namjesti kiselost na pH=6 prije zagrijavanja. Tijekom zagrijavanja doda mu se NaCl te stabilizator da bi se spriječila pojava pjene. Kada temperatura mlijeka dosegne 80°C, gruš se ostavi da odmara 10 minuta, zatim se miješa lagano pomjerajući ga od rubova prema sredini posude. Gruš se vadi te se

preostala sirutka zagrijava do 85°C uz dodatak limunske kiseline. Novonastali gruš se vadi te hladi i pakuje sa prvim grušom (Farkye, 2004.).



Slika 4 Ricotta

Queso blanco

Queso blanco ili Latinsko-američki bijeli sir je polumeki sir proizveden pomoću sirila ili direktnim zakiseljavanjem zagrijanog mlijeka. Mlijeko se zagrijava na preko 80°C, te se koagulira nekom organskom kiselinom. Nakon cijeđenja, gruš se soli vruć te se preša i pakuje. Sir ima čist, nearomatičan okus, zbijene je teksture i dobro se reže (Parnell-Clunies i sur, 1985.).



Slika 5 Queso blanco

Paneer

Paneer je sir popularan u Indiji i Pakistanu. Tradicionalno se proizvodi od bivoličinog mlijeka standardiziranog na 6% masti. Mlijeko se zagrijava do 90°C, pa se hladi do 70°C prije zakiseljavanja da bi se smanjila čvrstoća gruša. Vruće mlijeko se zakiseljava kiselinama kao što su HCl, mliječna i limunska. Sirutka se odvaja na 63°C, gruš se ne soli nego se stavlja u

kalupe i preša 15-20 minuta. Zatim se siječe na kockice i uranja u hladnu vodu (4-6°C) na 2-3 sata. Na kraju se cijede ili brišu sa suhim krpama te pakuju (Farkye, 2004.).



Slika 6 Paneer

2.2.4. Industrijska proizvodnja kuhanog sira

Štefekov (1990.) je istraživanjem autohtone proizvodnje sira od kuhanog mlijeka u Bilogorsko-podravskoj regiji odabrao najbolji način poluindustrijske proizvodnje kuhanog sira.

Prvi korak proizvodnje je procijeđivanje svježeg punomasnog mlijeka, te grijanje do 98-99°C uz neprekidno miješanje. U mlijeko se dodaje 2,5% soli, 2-3% octa (9%-tnog), miješa se do koagulacije bjelančevina, te se masa smiri. Drugo grijanje je na 88-98°C u trajanju 10-20 minuta ovisno o kiselosti i intezitetu zagrijavanja. Sirna masa se 10 minuta cijedi u maramama koje su navlažene vodom, nakon čega se stavljaju u kalupe i prešaju 115 minuta uz tri okretanja. Tlak se od prvog do trećeg okretanja povećava od 1 do 3 kg/cm2.

Tablica 1. Prosječni sastav poluindustrijski proizvedenog kuhanog sira (broj uzoraka, n=38) (Štefekov, 1990.)

Sastojci	udio u kuhanom siru
voda (%)	48,85
suha tvar (%)	51,15
mast u suhoj tvari(%)	46,00
sol (%)	1,50
stupanj kiselosti (°SH)	45,10
pH	5,55

Nakon prešanja sir se skladišti na temperaturama 24°C, 4-6°C, 16-18°C 20 dana, te se može dimiti 24 sata i držati na sobnoj temperaturi (Štefekov, 1990.). Industrijska proizvodnja ovog sira bi bila vrlo otežana jer zahtjeva puno rada a kvaliteta zavisi o iskustvu i umjeću (Kirin, 1980.).

2.3. PRIMJENA KISELINA U PROIZVODNJI SIRA

Kuhani sir se uglavnom proizvodi sa octenom kiselinom, za svrhu ovog rada korišteno je još 5 različitih kiselina: askorbinska, vinska, limunska, mliječna kiselina i jabučni ocat.

Octena kiselina

Rasprostranjena je u prirodi u slobodnom stanju i u obliku svojih soli ili estera, te se stvara pri truljenju i vrenju. Proizvodi se u velikim količinama octeno kiselim vrenjem ili suhom destilacijom drva, te je odlično otapalo organskih spojeva (Amić, 2008.).

Askorbinska kiselina

Askorbinska kiselina je esencijalan nutrijent u ljudskoj prehrani. Jako je osjetljiva na temperaturu, svjetlost, kisik (Revuelta i sur., 2011.). Ima antioksidativna i antikancerogena svojstva (Pavlović i sur., 2005.).

Vinska kiselina

Vinska kiselina je najpoznatija kiselina u vinu, često se koristi za regulaciju kiselosti ili kao antioksidans u prehrambenim proizvodima.

Rasprostranjena je u prirodi, nalazi se u mnogom voću, kao monokalijeva sol se taloži pri fermentaciji mošta (Amić, 2008.).

Limunska kiselina

U svijetu postoji velika potražnja za limunskom kiselinom zbog njezine male toksičnosti u usporedbi s ostalim regulatorima kiselosti koji se primijenjuju u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Najčešće se proizvodi procesom fermentacije melase uz pomoć gljivice *Aspergillus niger* (Soccol i sur., 2006.). Dolazi u obliku kristalića bijele boje. Limunska kiselina i njezine soli (kalcij, kalij i natrij citrat) su prirodni sastojci biljaka i životinja koji su lako razgradljivi (Kamzolova i sur.,2008.).

Mliječna kiselina

Hidroksikarboksilna kiselina, daje karakterističan okus kiselom mlijeku. Dobija se mliječno-kiselim vrenjem otopina šećera uz mliječno kisele bakterije. Isto se događa pri kiseljenju kupusa, te sazrijevanju sira. Soli joj se nazivaju laktati (Amić, 2008.).

Mliječna kiselina ima puno mogućih uporaba u prehrambenoj, kozmetičkoj, farmaceutskoj, te kemijskoj industriji. U prehrambenoj industriji se koristi za poboljšanje okusa, dulji rok trajanja, te za kontrolu kiselosti. Otkrio ju je Scheele 1780. u kiselom mlijeku, a Lavoisier joj je dao ime 1789. (Wee i sur., 2006.).

Jabučni ocat

Jabučni ocat je prehrambeni proizvod vrlo velike nutritivne i dijetetske vrijednosti. Najbolja sirovina za njegovu proizvodnju je zdrav i sočan plod sorata jabuke sa većim sadržajem šećera. Dobija se octenom fermentacijom jabučnih vina (Voća i sur., 2007.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati mogućnost koagulacije mlijeka uz pomoć nekoliko različitih organskih kiselina te njihov utjecaj na svojstva kuhanog sira. Korišteno je 6 različitih kiselina: octena, askorbinska, vinska, limunska i mliječna kiselina te jabučni ocat.

U sklopu ovog diplomskog rada provedene su sljedeće analize:

- ispitivanje potrebne koncentracije kiselina za grušanje,
- kemijska analiza dobivenog sira,
- aktivitet vode dobivenog sira,
- pH vrijednost dobivenog sira,
- boja dobivenog sira,
- svojstva teksture dobivenog sira (čvrstoća, elastičnost, kohezivnost, otpor žvakanju, odgođena elastičnost, gumenost),
- senzorska svojstva dobivenog sira.

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Sirovine

- ✓ mlijeko, pasterizirano (3,8% mliječne masti, mljekara Meggle Hrvatska d.o.o.),
- ✓ ocat (9% octena kiselina $C_2H_4O_2$, Aro)
- ✓ limunska kiselina ($C_6H_8O_7$, Šafran)
- ✓ vinska kiselina ($C_4H_6O_6$, Sjeme)
- ✓ jabučni ocat (5% octena kiselina $C_2H_4O_2$)
- ✓ mliječna kiselina ($C_3H_6O_3$, Acros Organics)
- ✓ askorbinska kiselina ($C_6H_8O_6$, Gram-Mol)
- ✓ sol (NaCl)
- ✓ kalcijev klorid ($CaCl_2$)

3.2.2. Ispitivanje potrebne koncentracije kiseline za grušanje mlijeka

Pripremljene su otopine kiselina (octena, askorbinska, vinska, limunska i mliječna kiselina te jabučni ocat) u koncentraciji 1% (1 g/100 ml).

20 ml mlijeka je titrirano s pripremljenim otopinama kiselina u koracima po 0,5 ml pri čemu je praćena promjena pH vrijednosti, te je zabilježen potreban volumen za postizanje pH vrijednosti 5,3.



Slika 7 Dodavanje otopina kiselina u mlijeko i mjerenje pH vrijednosti mlijeka

3.2.3. Laboratorijska proizvodnja kuhanog sira

Pribor koji je korišten prilikom proizvodnje kuhanog sira je: kuhalo, lonac, kuhača, termometar, pjenjača, menzura, kalupi i poklopac, preša, marame i vakuum vrećice.

Mlijeku je izmjerena pH vrijednost te je zagrijano do 90°C uz miješanje (kako ne bi došlo do zagaranja, što može negativno utjecati na organoleptička svojstva i prinos sira).



Slika 8 Zagrijavanje mlijeka

U zagrijano mlijeko su zatim dodavane otopine kiselina uz miješanje do koagulacije bjelančevina, odnosno do potpunog odvajanja sirutke i gruša. Također je dodavan kalcij klorid, koji utječe na formiranje i čvrstoću gruša.



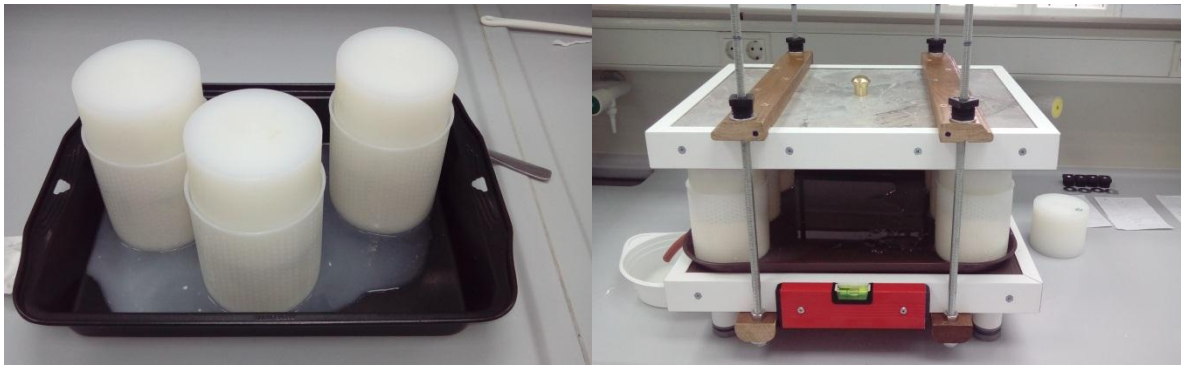
Slika 9 Stvaranje gruša

Slijedilo je mirovanje sirne mase, te potom cijeđenje u sirnim maramama.



Slika 10 Cijeđenje gruša

Nakon odvajanja sirutke, u gruš je umiješana sol. Sirna masa je zatim prebačena u kalupe i prešana 2 sata, uz okretanje sira 2-3 puta.



Slika 11 Kalupljenje i prešanje sirne mase

Gotov sir je vakuumiran u plastične vrećice i čuvan u hladnjaku do analiza.



Slika 12 Mladi kuhani sir i vakuumiran sir

3.2.4. Analiza mlijeka za sirenje

Instrument koji je korišten za određivanje kemijskog sastava mlijeka i mliječnih proizvoda metodom infracrvene spekrometrije je Milkoscan FT 120 (Foss Electric, Danska). Za određivanje pH vrijednosti mlijeka i sirutke korišten je pH metar MA 235, pH/Ion Analyzer, Mettler Toledo.



Slika 13 Milkoscan FT 120

3.2.5. Prinos sira

Nakon završetka proizvodnje izračunat je prinos (randman) sira (R_S) prema formuli:

$$R = \frac{m_S}{m_M} \cdot 100[\%] \quad (1)$$

Prinos sira je osim u odnosu na masu mlijeka, izračunat i u odnosu na masu suhe tvari, proteina te masti u mlijeku (Tratnik i Božanić, 2012):

$$R_{s.t.} = \frac{m_S}{m_{s.t./M}} [\mathrm{kg/kg}] \quad (2)$$

$$R_p = \frac{m_S}{m_{p/M}} [\mathrm{kg/kg}] \quad (3)$$

$$R_{mm} = \frac{m_S}{m_{mm/M}} [\mathrm{kg/kg}] \quad (4)$$

gdje su:

R [%] – masa sira u kg proizvedena iz 100 kg mlijeka za sirenje;

$R_{s.t.}$ [kg/kg] – masa sira proizvedena iz jedinice mase suhe tvari u mlijeku za sirenje;

R_p [kg/kg] – masa sira proizvedena iz jedinice mase proteina u mlijeku za sirenje;

R_{mm} [kg/kg] – masa sira proizvedena iz jedinice mase mliječne masti u mlijeku za sirenje;

m_S [kg] – masa dobivenog sira;

$m_{s.t./M}$ [kg] – masa suhe tvari u mlijeku za sirenje;

$m_{p/M}$[kg] – masa proteina u mlijeku za sirenje;

$m_{mm/M}$[kg] – masa mliječne masti u mlijeku za sirenje;

m_M [kg] –masa mlijeka (potrebno je pomnožiti volumen mlijeka za sirenje sa stvarnom ili prosječnom specifičnom masom mlijeka: 1,030).

Zadržavanje (iskorištenost) sastojaka mlijeka u siru se također može odrediti kada su poznate koncentracije sastojaka u izvornoj sirovini i konačnom proizvodu:

$$Z_{mm/S} = \frac{m_S \cdot w_{mm/S}}{m_M \cdot w_{mm/M}} \cdot 100[\%] \quad (5)$$

$$Z_{p/S} = \frac{m_S \cdot w_{p/S}}{m_M \cdot w_{p/M}} \cdot 100[\%] \quad (6)$$

$$Z_{s.t./S} = \frac{m_S \cdot w_{s.t./S}}{m_M \cdot w_{s.t./M}} \cdot 100[\%] \quad (7)$$

gdje su:

$Z_{mm/S}$ [%] – zadržavanje mliječne masti u siru;

$Z_{p/S}$ [%] – zadržavanje proteina u siru;

$Z_{s.t./S}$ [%] – zadržavanje suhe tvari u siru;

$w_{s.t./M}$ [kg] – maseni udio suhe tvari u mlijeku za sirenje;

$w_{p/M}$ [kg] – maseni udio proteina u mlijeku za sirenje;

$w_{mm/M}$ [kg] – maseni udio mliječne masti u mlijeku za sirenje;

$w_{s.t./S}$ [kg] – maseni udio suhe tvari u siru;

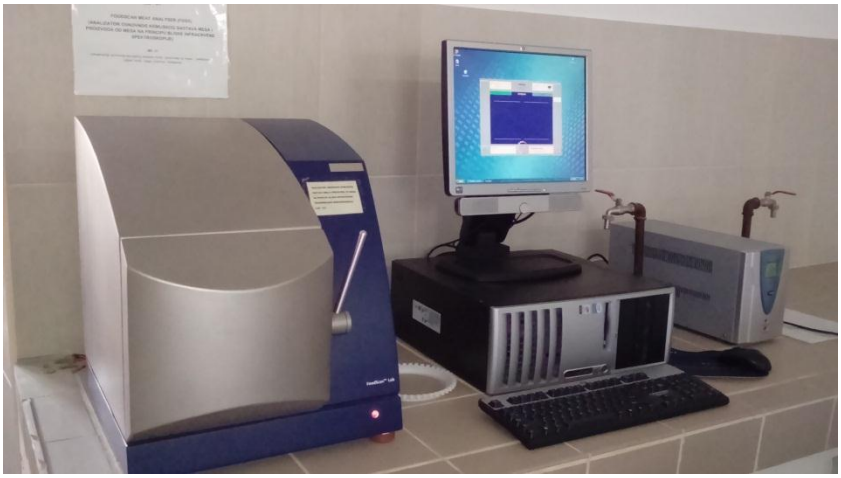
$w_{p/S}$ [kg] – maseni udio proteina u siru;

$w_{mm/S}$ [kg] – maseni udio mliječne masti u siru.

3.2.6. Određivanje kemijskog sastava sira

KEMIJSKI SASTAV

Sastav sireva određivan je prema metodi predloženoj od Webb i sur. (1974), a koja je danas uobičajena za određivanje sastava polutvrdih i tvrdih sireva. Uzorci sira su homogenizirani i stavljeni u mjerno tijelo uređaja. Sastav sireva određivan je uređajem FoodScanAnalyser (Foss, Danska, **Slika 14**). Mjerno tijelo uređaja napuni se do vrha s 80 g sira i umetne u posebnu komoru za uzorke. Komora se nakon toga zatvara i pokrene mjerenje. U sirevima je određivan udio vode, proteina, mliječne masti i NaCl.



Slika 14 Food Scan^{TM}Lab

pH VRIJEDNOST

pH vrijednost ispitivanih sireva određivana je pH metrom (MA 235, pH/Ion Analyzer, METTLER TOLEDO, **Slika 15**), prema službenoj metodi AOAC 962.19. Sirevi su usitnjeni i

homogenizirani. Deset grama sira razrijeđeno je u 100 ml destilirane vode, homogenizirano na magnetnoj miješalici te je potom određena pH vrijednost.



Slika 15 pH metar

AKTIVITET VODE (a_w)

Aktivitet vode (a_w) određen je uređajem RotronicHygrolab 3 (Rotronic AG, Bassersdorf, Switzerland, **Slika 16**). Sir je usitnjen, a a_w je određen pri sobnoj temperaturi.



Slika 16 HygroLab 3 (uređaj za određivanje aktiviteta vode)

3.2.7. Senzorska analiza

Senzorska analiza je znanstvena disciplina koja tumači reakcije na hranu koje opažaju osjetila vida, mirisa, okusa i sluha. Za senzorsku kakvoću proizvoda se koriste sva ljudska osjetila jer ne postoji tehnički mjerni instrument (Mandić i Perl, 2006.).

Primjena senzorske analize je najčešća pri određivanju senzorskih svojstava novog proizvoda, izbora novih sirovina, najboljeg načina proizvodnje te utjecaja zamjene jednog sastojka drugim.

Senzorska svojstva na temelju kojih se određuju svojstva sireva su:

aroma:

- miris,
- okus;

tekstura:

- kompaktnost,
- šupljikavost,
- zrnatost;

izgled površine:

- kora,
- boja,
- hrapavost/glatkoća,
- oblik.

OPISNI PARAMETRI

Utvrđena su senzorska svojstva kuhanog sira koja su i opisno prikazana (Kirin, 2006). Mjerenjem su izmjerene dimenzije sira, a vaganjem mase sireva.

METODA BODOVANJA

Za određivanje ocjene kvalitete gotovih proizvoda koristi se najčešće senzorska metoda bodovanja. Određuje se u kojoj mjeri svojstva ispitivanog proizvoda zadovoljavaju postavljene zahtjeve.

Metoda zahtijeva prethodni izbor svojstava (parametara kvalitete) koji su važni za kvalitetu proizvoda i definiranje broja bodova za svako svojstvo razmjerno njegovoj važnosti za ukupnu kvalitetu proizvoda. Ta svojstva ispitivanog proizvoda ocjenjuju se skalom ocjena od 1 do 5, a nedostatak takve procjene se korigira faktorom značajnosti. Ponderirani bodovi se dobivaju množenjem faktora značajnosti s ocjenama.

Oni utječu na ukupnu kvalitetu proizvoda u onom postotku u kojem to svojstvo sudjeluje u ukupnoj kvaliteti proizvoda. Proizvodi se svrstavaju u određene kategorije kvalitete (**Tablica 2)** prema postignutom zbroju ponderiranih bodova.

Za provođenje bodovanja potrebna je grupa od najmanje tri člana. Svaki član grupe mora imati određenu razinu poznavanja svojstava proizvoda, kako bi samostalno mogao davati odgovarajuće ocjene (Primorac, 2006.).

Tablica 2 Kategorije kvalitete prema rasponu ponderiranih bodova (Primorac, 2006.)

kategorija kvalitete	raspon ponderiranih bodova
izvrsna	17,6-20,0
dobra	15,2-17,5
osrednja	13,2-15,1
prihvatljiva	11,2-13,1
neprihvatljiva	<11,2

3.2.8. Određivanje svojstava teksture sira

Potrošač prosuđuje i određuje o kojoj vrsti sira se radi prema teksturi sira. Izgled, prisutnost ili odsutnost rupica, te osjećaj u ustima se primjećuju prije nego se utvrdi okus. Faktori koji određuju promjene u teksturi u svim sirevima su uglavnom isti. To je zato jer su komponente sira (gruš, kazein, voda, mliječna kiselina, prirodni mliječni enzimi, natrijev klorid, mliječna mast, kalcij) iste u svim vrstama sira i razlikuju se prema udjelu tih komponenata. Analiza teksture deskriptivnim senzorskim metodama koristi termine koji se odnose na osjećaj dobiven nakon prvog ugriza tijekom žvakanja i gutanja.

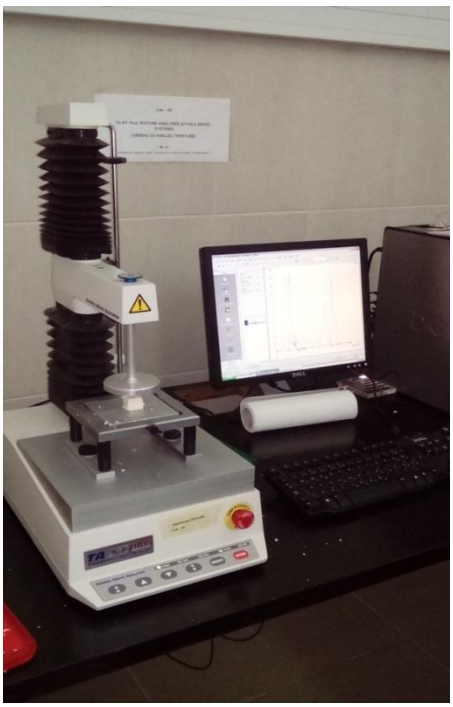
Stoga su razvijene metode koje simuliraju žvakanje, tzv. analiza teksturalnog profila (engl. *Texture Profile Analysis, TPA*) ili metoda dvostrukog zagriza. Ova metoda obuhvaća primjenjivanje dva kompresijska ciklusa na hranu na taj način da se simulira početna faza žvakanja (Muir i sur., 1997; Drake i sur., 1999). Uzorak se stavlja na bazu analizatora teksture i podvrgava dvostrukoj kompresiji, dok računalni program zapisuje krivulju promjene sile potrebne za kompresiju uzorka u vremenu podešenom prije eksperimenta (**Slika 18**). Iz toga se očitavaju određeni parametri koji uglavnom vrlo dobro koreliraju sa senzorskim ispitivanjima uzorka. To su uglavnom čvrstoća, kohezivnost, elastičnost i tzv. odgođena elastičnost, a i iz njih se izračunavaju sekundarni parametri kao što je npr. otpor žvakanju (Foegeding i sur., 2003).

Za određivanje teksturalnog profila sira uzoraka koristio se uređaj TA.XT2i Plus (SMS Stable Micro Systems Texture Analyzer, Surrey, England, **Slika 17**), opremljen cilindričnim probnim tijelom P/20. Dobiveni podaci su analizirani s Texture Exponent 32 softverom (verzija 3.0.5.0.). Sirevi su rezani na kockice 15x15 mm, te kao takvi postavljani na mjernu plohu instrumenta.

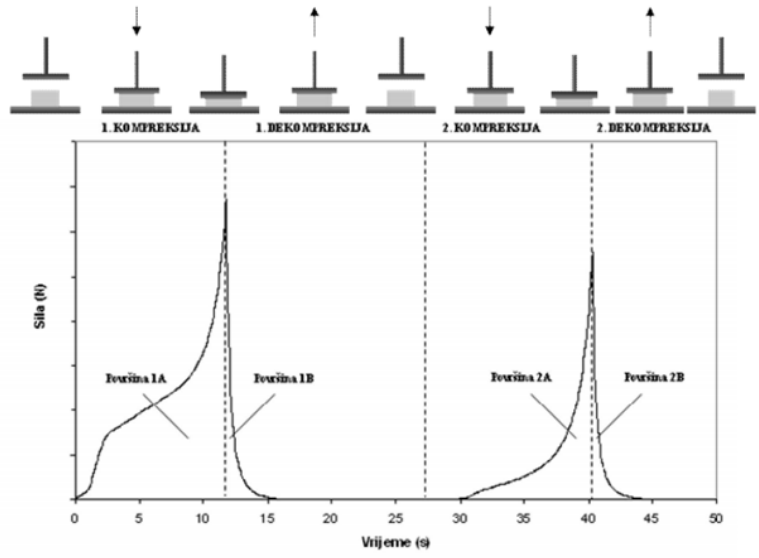
Mjerenja su obavljena pri sobnoj temperaturi (20 ± 2°C). Uzorci se podvrgavaju dvostrukoj kompresiji cilindričnim nastavkom TA-25, 50 mm promjera, prema sljedećim parametrima:

- kalibracija visine: 25 mm;
- brzina prije mjerenja: 0,4 mm/s;
- brzina mjerenja: 0,4 mm/s;
- brzina nakon mjerenja: 0,4 mm/s;

- kompresija 80%;
- vrijeme zadržavanja između dvije kompresije: 5 s.



Slika 17 TA.XT2i Plus (SMS Stable Micro Systems Texture Analyzer)



Slika 18 Krivulja ispitivanja teksturalnog profila metodom dvostruke kompresije

Iz dobivenih rezultata se očitaju:

- čvrstoća (*hardness*) – visina prvog pika izražena u jedinicama sile (N) ili mase (g);
- kohezivnost (*cohesiveness*) – predstavlja snagu unutrašnjih veza materijala potrebnih da zadrže uzorak koherentnim pri deformaciji, a definirana je omjerom površina ispod drugog i prvog pika (Površina 2AiB/Površina 1AiB);
- elastičnost (*resilience*) – predstavlja tzv. trenutnu elastičnost, odnosno mjeru oporavka uzorka od deformacije pri prvoj kompresiji, a definirana je omjerom površine ispod krivulje tijekom prve dekompresije i površine ispod krivulje tijekom prve kompresije (Površina 1B/Površina 1A);
- odgođena elastičnost (*springiness*) – omjer visina uzorka do koje se on vraća tijekom vremena koje prođe između kraja prve kompresije i početka druge kompresije i početne visine uzorka;
- otpor žvakanju (*chewiness*) – energija koju je potrebno utrošiti za žvakanje uzorka, odnosno otpor uzorka žvakanju, a izračunava se kao umnožak čvrstoće, kohezivnosti i odgođene elastičnosti i izražava u jedinicama sile (N) ili mase (g).

3.2.9. Analiza boje sireva

Boja je svojstvo prehrambenih proizvoda koje se prvo uočava i direktno pretvara u pozitivan ili negativan predznak ukupne kvalitete proizvoda. Doživljaj boje ovisan je o tri faktora:

- spektralnom sastavu svjetla koje pada na promatrani predmet,
- molekularnoj strukturi materijala s kojeg se svjetlo reflektira ili koje ga propušta i
- čovjekovim osjetom boje, kroz oči i mozak (Lukinac Čačić, 2012.).

Postoje tri atributa koji uže definiraju svaku boju:

- ton boje ili tonalnost boje (engl. *hue*),
- zasićenost ili saturacija (engl. *saturation*),
- svjetlina ili luminancija (engl. *lightness*).

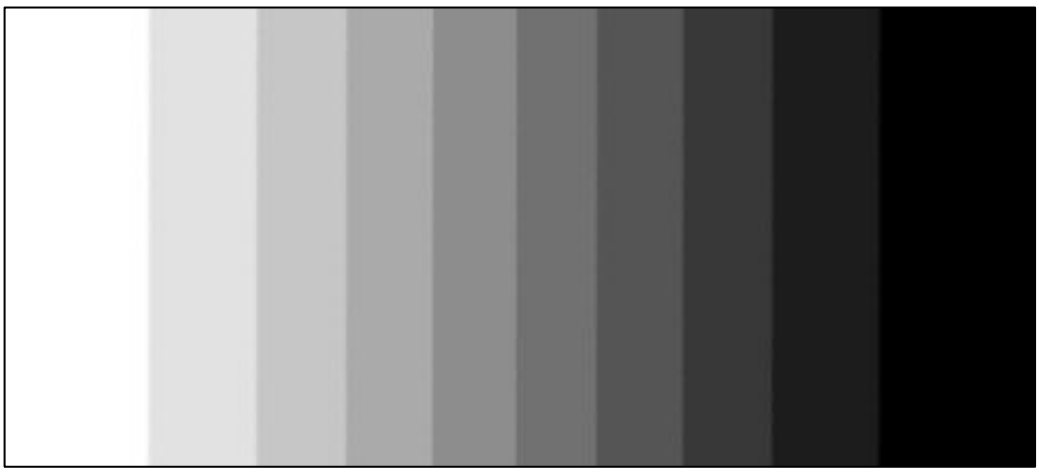
Vrstu boje označava ton boje. Definira se kao kromatska kvaliteta boje, odnosno kvaliteta kojom se jedna boja razlikuje od druge. Ton može poprimiti vrijednosti od 0° do 360° koji

određuju položaj boje na kružnoj paleti boja. Crvena boja se nalazi na 0° (ili 360°), zelena na 120°, a plava na 240°. Potrebno je boje podijeliti u dvije osnovne skupine da bi se objasnila ostala 2 atributa. U prvoj skupini se nalaze prave boje, odnosno kromatske boje kao što su crvena, narančasta, žuta, zelena, plava itd., a prikazane su na **Slici 19.**



Slika 19 Kromatske boje

Crna, siva i bijela su u drugoj skupini, koje se nazivaju akromatskim bojama (nebojama) i čine skalu koja seže od crne, preko sive, do bijele (**Slika 20**).



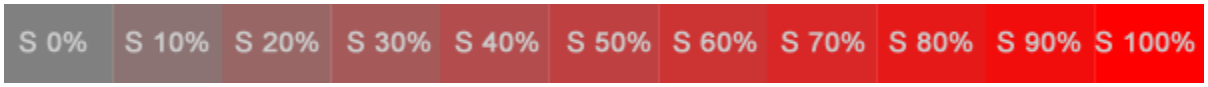
Slika 20 Akromatske boje

Svjetlina je osobina kromatske boje koja je usporediva sa svjetlinom sive akromatske boje. Ona se izražava u postocima, pa će tako vrijednost 0% dati crnu, a 100% bijelu boju.



Slika 21 Svjetlina boje

Stupanj čistoće boje je zasićenost boje (engl. *saturation*), te je određen udjelom akromatskih boja (crna, siva, bijela) u kromatskim bojama (crvena, narančasta, žuta, zelena, itd.). Zasićenost se izražava u postocima. Na **Slici 22** može se vidjeti da vrijednost 0% daje sivu boju, a 100% čistu boju (Lukinac Čačić, 2012.).



Slika 22 Zasićenost boje

Boje se definiraju, stvaraju i vizualiziraju pomoću prostora boja ili modela boja. Osnovna podjela prostora boja je na:

- aditivni prostor boja, ovisan o uređaju, kod kojeg se boja dobiva zbrajanjem pojedinih komponenti (npr. RGB),
- subtraktivni prostor boja, neovisan o uređaju, kod kojeg se boja dobiva oduzimanjem pojedinih komponenti (npr. CIE*L*a*b**).

CIE*L*a*b** prostor boja je trodimenzionalni prostor boja baziran na percepciji boje standardnog promatrača. Ovdje je uvedena svjetlina kao treća dimenzija. Sve boje koje može razlikovati ljudsko oko opisuju numeričke vrijednosti u CIE*L*a*b** sustavu pomoću tri osi: dvije kromatske, *a** komponenta odnos između crvene i zelene boje (negativne vrijednosti označavaju zelenu, a pozitivne crvenu), a *b** komponenta odnos između žute i plave boje (negativne vrijednosti za plavu, a pozitivne za žutu). Svjetlinu određuje *L** komponenta, akromatska os mjeri se od 0 do 100 po vertikalnoj osi, gdje je 0 vrijednost za crnu, a 100 za bijelu (Yam i Papadakis, 2004.; Hsien-Che, 2005.).

Mjerenje boje provedeno je pomođu uređaja Hunter-Lab Mini ScanXE (A60-1010-615 Model Colorimeter, Hunter-Lab, Reston, VA, USA).



Slika 23 Kolorimetar Hunter-Lab Mini ScanXE

Određivana su tri parametra boje: L, a i b. Hunter-ove L, a i b vrijednosti podudaraju se sa sljedećim rasponima boja:

- a* - zeleno (-a*) ili crveno (+a*);
- b* - plavo (-b*) ili žuto (+b*);
- L* - svjetlo (L* = 100) ili tamno (L* = 0) .

Određivanja svojstava boje rađeno je na sobnoj temperaturi (20 ± 2°C). Sva mjerenja rađena su u 10 ponavljanja.

3.2.10. Statistička obrada rezultata

Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ponavljanja ± standardna devijacija. Svi rezultati su obrađeni u programima Excel 2013 (Microsoft) i XLStat 2015 (Addinsoft). Provedene su analiza varijance (one-way ANOVA) i potom Fischerov LSD test najmanje značajne razlike (engl. *Least significant difference*) dobivenih rezultata te multivarijantna analiza (Pearsonova korelacijska matrica s nivoima značajnosti od 5%) podataka dobivenih ispitivanjem kemijskih i teksturalnih svojstava.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. SASTAV MLIJEKA ZA SIRENJE

Tablica 3 prikazuje rezultate kemijske analize mlijeka za sirenje.

Tablica 3 Sastav mlijeka za sirenje

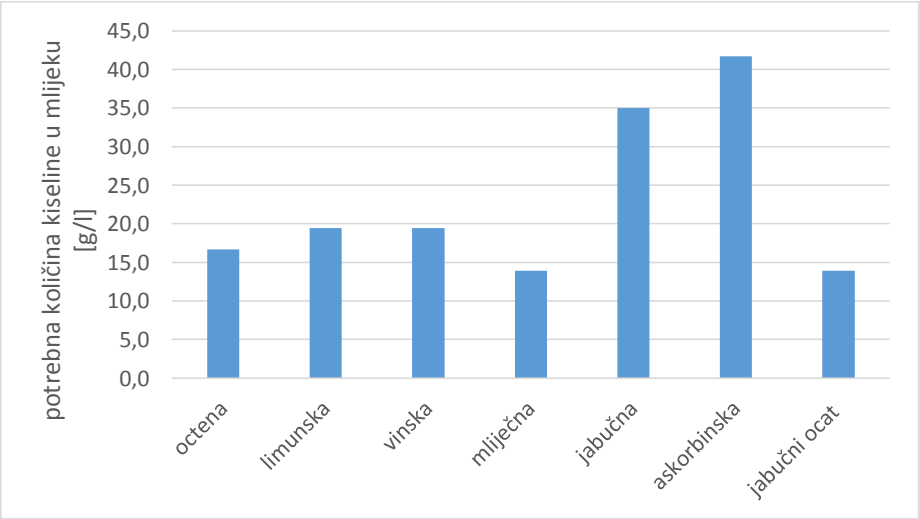
sastav	mlijeko
% mliječne masti	3,80 ± 0,01
% proteina	2,81 ± 0,03
pH	6,82 ± 0,01

Prikazani podaci predstavljaju srednje vrijednosti (± SD) tri ponavljanja.

Za sirenje se koristilo svježe sirovo punomasno mlijeko s 3,8% mliječne masti. Kiselost mlijeka kretala se u granicama normalnih prirodnih vrijednosti (**Tablica 4**).

4.2. ISPITIVANJE POTREBNE KONCENTRACIJE KISELINA ZA GRUŠANJE MLIJEKA

Tablica 4 prikazuje rezultate promjene pH vrijednosti tijekom ispitivanja potrebne količine kiseline za postizanje pH vrijednosti 5,30±0,03, pri kojoj nastaje povećavana topljivost i poroznost micela kazeina što je bitna promjena pri koagulaciji mlijeka (Tratnik i Božanić, 2012.).



Slika 24 Potreban dodatak kiseline u mlijeko za koagulaciju mlijeka

Tablica 4 Promjena pH vrijednosti tijekom zakiseljavanja mlijeka

pH vrijednost	octena kiselina (alkoholni ocat)	limunska	vinska	mliječna	askorbinska	jabučni ocat
otopina kiseline	2,9	2,33	2,22	2,12	2,9	3,05
mlijeko	6,69	6,69	6,71	6,69	6,69	6,55
+0,5 ml	6,3	6,41	6,47	6,31	6,56	6,24
+1,0 ml	5,97	6,15	6,14	6,04	6,44	5,93
+1,5 ml	5,69	5,9	5,93	5,66	6,32	5,96
+2,0 ml	5,51	5,72	5,71	5,49	6,2	5,48
+2,5 ml	5,37	5,56	5,56	**5,28**	6,09	**5,33**
+3,0 ml	**5,27**	5,41	5,39	5,03	5,97	4,96
+3,5 ml	5,17	**5,32**	**5,27**	4,92	5,85	5,09
+4,0 ml	5,09	5,2	5,17	4,69	5,74	5,03
+4,5 ml	5,02	5,04	5,07	4,49	5,66	5,01
+5,0 ml	4,88	4,9	4,9	4,33	5,56	4,88
+6,0 ml	-	-	-	-	5,46	-
+7,0 ml	-	-	-	-	5,35	-
+7,5 ml	-	-	-	-	**5,33**	-
+8,0 ml	-	-	-	-	5,27	-

Slika 24 prikazuje izračunate vrijednosti mase kiseline potrebne za postizanje pH vrijednosti od 5,3. Vidljivo je da je za isti početni volumen mlijeka jednakog sastava (**Tablica 3**) bila potrebna različita količina kiseline. Tako je za postizanje željene pH vrijednosti najviše trebalo jabučne i askorbinske kiseline, a najmanje otopine mliječne kiseline te jabučnog octa. To bi se moglo povezati sa konstantama disocijacije (pK_a) različitih organskih kiselina, koje pokazuju njihovu jakost. Manja pK_a označava jaču kiselinu, pa je tako mliječna kiselina (pK_a=3,08) jaka kiselina, dok je askorbinska (pK_a=4,10) slabija (Hall, 2002.).

4.3. PARAMETRI PROIZVODNJE KUHANOG SIRA

Tijekom istraživanja mogućnosti grušanja mijenjane su vrste organskih kiselina, dok su ostali parametri proizvodnje (temperatura grušanja, vrijeme grušanja i cijeđenja, udio soli, vrijeme prešanja, promjer kalupa te masa utega) bili konstantni.

Tablica 5 Tehnološki parametri proizvodnje kuhanog sira u laboratorijskim uvjetima

Uzorak	O	A	V	L	M	J
Kiselina	octena	askorbinska	vinska	limunska	mliječna	jabučni ocat
volumen mlijeka (l)	6	6	6	6	6	6
pH mlijeka	6,69	6,69	6,71	6,69	6,69	6,55
potrebni dodatak kiseline [g/l]	16,7	41,7	19,4	19,4	13,9	13,9
volumen i koncentracija otopine kiseline [ml] [%]	100 ml; 9%	100 ml; 7,5%	100 ml; 3,5%	100 ml; 3,5%	5,86 ml; 85%	50 ml; 5%
pH	5,89	5,90	5,93	5,96	6,12	6,02
temperatura grušanja [°C]	90	90	90	90	90	90
vrijeme grušanje [min]	5	5	5	5	5	5
masa gruša [g]	1344,25	1368,5	1400,69	1244,42	1660,96	1484,17
NaCl [%]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
prešanje [h]	2	2	2	2	2	2
masa sira [g]	1030,10	1158,40	1167,51	1170,25	1354,73	1201,13

Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Tablica 5 prikazuje podatke dobivene tijekom proizvodnje uzoraka kuhanih sireva s različitim kiselinama. Uz isti početni volumen i jednaku temperaturu grušanja, upotrijebljena je različita količina kiselina te je postignut različit prinos sira. Najveća masa gruša je zabilježena kod uzorka M kao i najveći prinos.

4.4. KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA KUHANOG SIRA

U **Tablici 6** prikazani su rezultati analize kemijskog sastava te kiselosti i aktiviteta vode u proizvedenim uzorcima sireva.

Tablica 6 Kemijski sastav i svojstva sireva

Uzorak	O	A	V	L	M	J
mast [%]	22,37 ± 0,33^{a}	20,56 ± 0,16^{b}	19,01 ± 0,19^{d}	19,94 ± 0,35^{c}	16,82 ± 0,11^{e}	19,65 ±0,25^{c}
voda [%]	53,87 ± 0,53^{d}	56,68 ± 0,29^{c}	57,96 ± 0,28^{b}	57,73 ± 0,14^{b}	61,71 ± 0,30^{a}	58,28 ± 0,23^{b}
proteini [%]	18,1 ± 0,13^{a}	16,18 ± 0,04^{b}	15,32 ± 0,14^{d}	15,63 ± 0,12^{cd}	13,47 ± 0,17^{e}	15,76 ± 0,34^{c}
sol [%]	1,41 ± 0,02^{b}	1,97 ± 0,16^{a}	1,98 ± 0,10^{a}	1,73 ± 0,19^{a}	1,92 ± 0,07^{a}	1,86 ± 0,12^{a}
suha tvar [%]	46,13 ± 0,53^{a}	43,32 ± 0,29^{b}	42,04 ± 0,28^{c}	42,27 ± 0,14^{c}	38,29 ± 0,30^{d}	41,27 ± 0,23^{c}
masti u s. t. [%]	48,49 ± 0,17^{a}	47,48± 0,68^{ab}	45,22 ± 0,36^{c}	47,18 ± 0,99^{ab}	43,93 ± 0,40^{c}	47,1 ± 0,82^{b}
bezmasna tvar (BMT) [%]	77,63 ± 0,33^{e}	79,44 ± 0,16^{d}	80,99 ± 0,19^{b}	80,06 ± 0,35^{c}	83,18 ± 0,11^{a}	80,35 ± 0,25^{c}
voda u BMT [%]	69,39 ± 0,38^{d}	71,36 ± 0,50^{c}	71,57 ± 0,28^{c}	72,11 ± 0,49^{bc}	74,19 ± 0,35^{a}	72,54 ± 0,49^{b}
pH	5,89 ± 0,00^{e}	5,9 ± 0,01^{e}	5,93 ± 0,00^{d}	5,96 ± 0,01^{c}	6,12 ± 0,00^{a}	6,02± 0,00^{b}
aw	0,97 ± 0,00^{a}	0,96 ± 0,00^{c}	0,96 ± 0,00^{d}	0,96 ± 0,00^{b}	0,97 ± 0,00^{a}	0,96 ± 0,00^{b}

Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) tri ponavljanja. Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p<0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike (odnosi se samo na vrijednosti unutar pojedine grupe: mast, vlaga, proteini… aw).

Vidljivo je da je vrsta kiseline značajno utjecala na osnovni kemijski sastav proizvedenog kuhanog sira. Iako su svi uzorci proizvedeni od mlijeka jednakog početnog sastava i pod istim uvjetima proizvodnje, izuzev različitog dodatka kiseline potrebnog za postizanje pH=5,3; uzorci se značajno razlikuju prema udjelima mliječne masti i proteina. Tako najveći udio masti i proteina sadrži kontrolni uzorak (O) proizveden dodatkom alkoholnog octa. Ovaj uzorak imao je i najviši udio suhe tvari. Uzorak dobiven zakiseljavanjem pomoću mliječne kiseline imao je najniži udio suhe tvari, ali također i mliječne masti i proteina, što je i očekivano jer je pronađena statistički značajna pozitivna korelacija (**Tablica 7**) između udjela suhe tvari i mliječne masti (0,986) odnosno proteina (0,988). Udio suhe tvari u siru je bio ispodprosječan za ovu vrstu sira, što se može pripisati nešto nižoj temperaturi koagulacije čime se dobio meki sir nježne teksture.

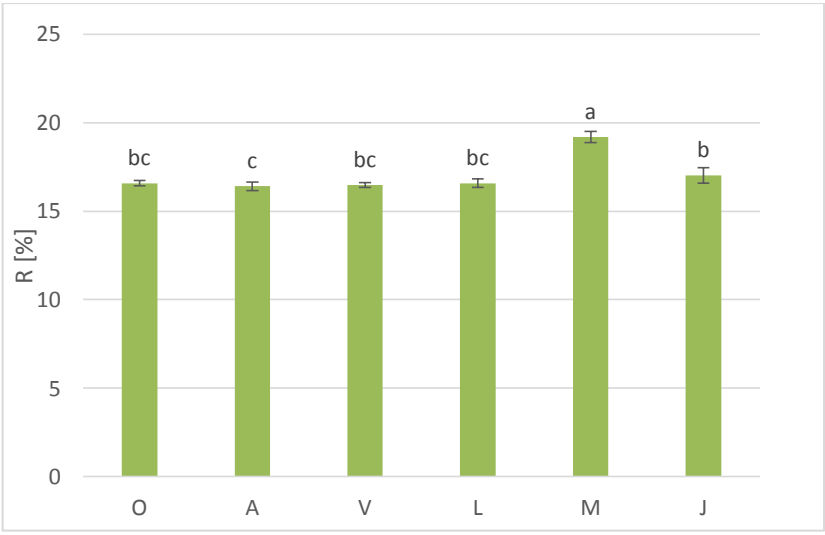
Na osnovi udjela masti u suhoj tvari sira, dobiveni uzorci sira pripadaju skupini punomasnih sireva, osim uzorka M (mliječna kiselina) koji pripada skupini masnih sireva (MPRRR, 2009)

Tablica 7 Pearsonova korelacijska matrica podataka dobivenih ispitivanjem kemijskog sastava sira

VARIABLES	MASTI (%)	VLAGA(%)	PROTEINI(%)	SOLI(%)	% SUHE TVARI	% MASTI U S.T.	% BMT	% VODE U BMT	PH	AW
MASTI (%)	**1**	**-0,986**	**0,990**	-0,703	**0,986**	**0,954**	**-1,000**	**-0,939**	**-0,858**	-0,113
VLAGA(%)		**1**	**-0,988**	0,689	**-1,000**	**-0,892**	**0,986**	**0,983**	**0,902**	0,183
PROTEINI(%)			**1**	-0,737	**0,988**	**0,919**	**-0,990**	**-0,957**	**-0,833**	-0,083
SOLI(%)				**1**	-0,689	-0,644	0,703	0,667	0,366	-0,512
% SUHE TVARI					**1**	**0,892**	**-0,986**	**-0,983**	**-0,902**	-0,183
% MASTI U S.T.						**1**	**-0,954**	-0,795	-0,740	-0,037
% BMT							**1**	**0,939**	**0,858**	0,113
% VODE U BMT								**1**	**0,911**	0,228
PH									**1**	0,546
AW										**1**

4.5. PRINOS SIRA I ISKORIŠTENJE SASTOJAKA MLIJEKA

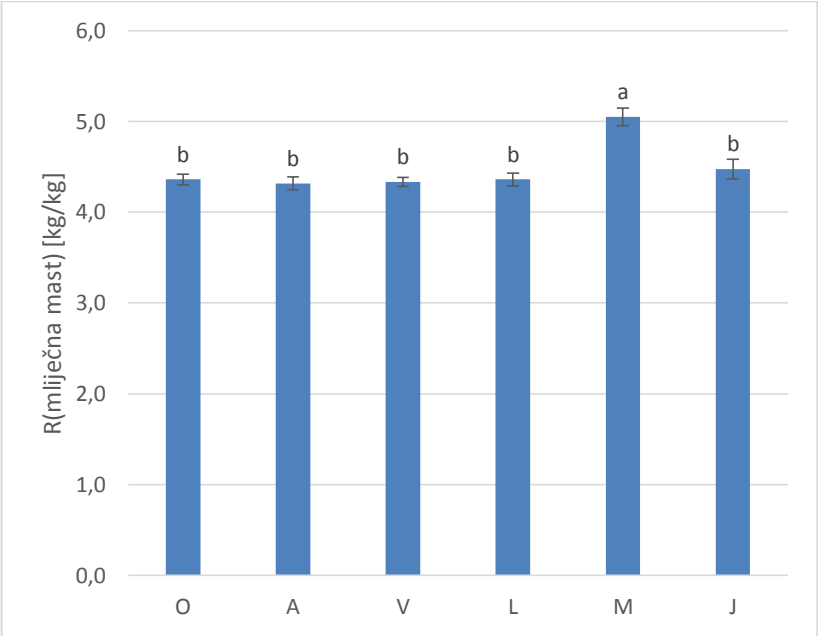
Prinos sira s obzirom na masu mlijeka, udio mliječne masti, proteina te suhe tvari u mlijeku za sirenje prikazuju **Slike 25, 26, 29** i **32,** zadržavanje sastojaka u siru prikazuju **Slike 27**, **30**, **33**, dok raspodjelu sastojaka mlijeka između sira i sirutke te iskorištenje sastojaka iz mlijeka pokazuju **Slike 28, 31** i **34**.



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

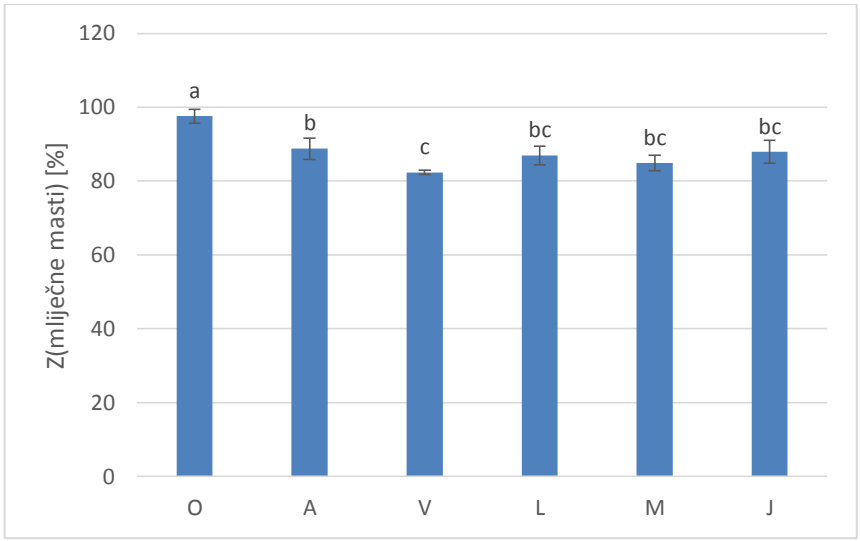
Slika 25 Prinos sira s obzirom na masu mlijeka za sirenje

Teorijski prinos kuhanog sira kreće se u rasponu 10-12% (Štefekov, 1990.), dok je tijekom ovog istraživanja prinos sira s obzirom na masu mlijeka (**Slika 25**) bio značajno veći: od 16,41% u uzorku A do čak 19,19% u uzorku M. Ovo je vjerojatno posljedica kraćeg vremena grušanja i nešto niže temperature, zbog čega je gruš odnosno sir imao znatno mekšu i nježniju teksturu.



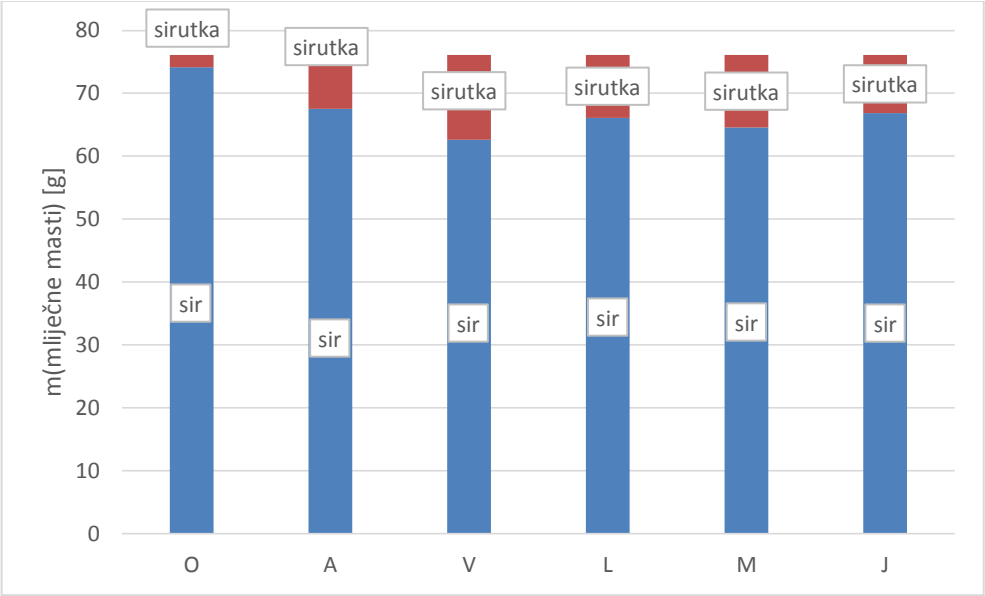
Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Slika 26 Prinos sira s obzirom na količinu masti u mlijeku



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

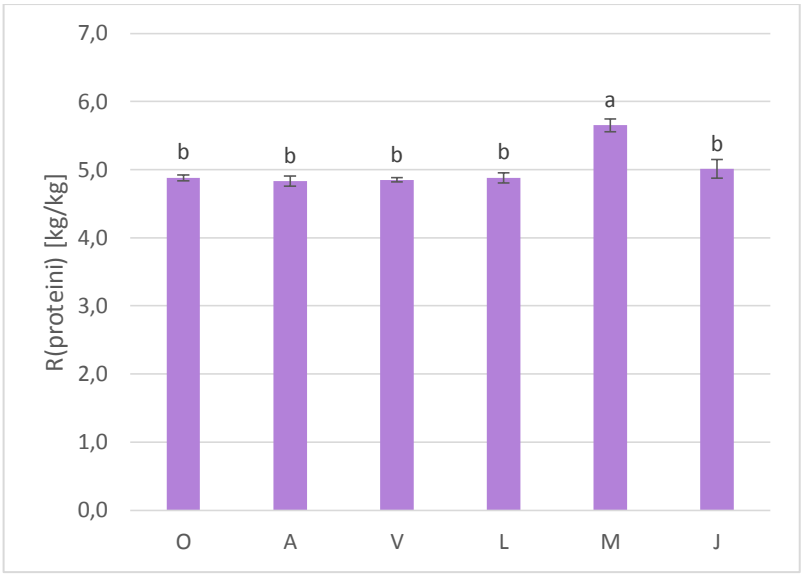
Slika 27 Zadržavanje mliječne masti u siru



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

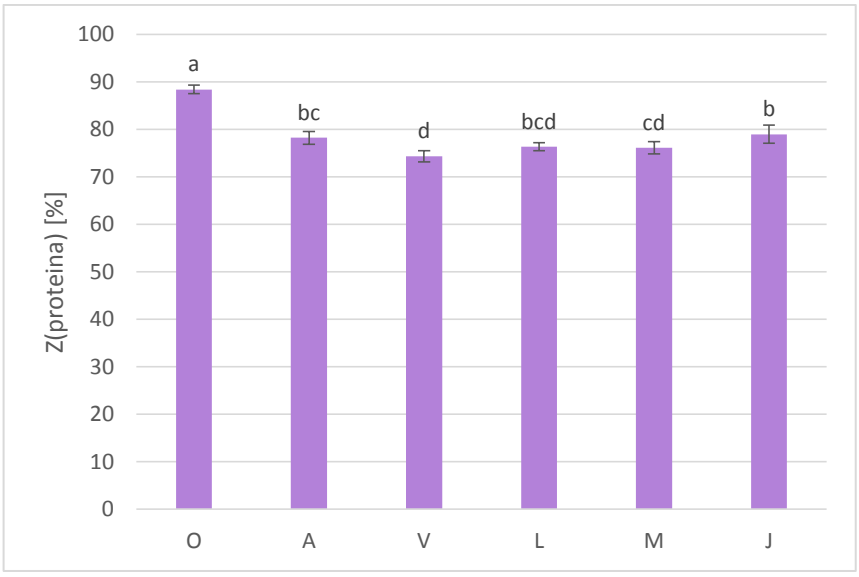
Slika 28 Raspodjela mliječne masti u siru i sirutci te iskorištenje mliječne masti u siru

Prinos sira s obzirom na količinu mliječne masti u mlijeku (**Slika 26)** je najveći u uzorku M i iznosi 5,05 kg/kg, dok je u drugim uzorcima podjednak. **Slike 27** i **28** pokazuju približno podjednako zadržavanje mliječne masti u siru, s tim da je uzorak O zadržao veći dio mliječne masti koji je prešao u sir, nego ostali uzorci.



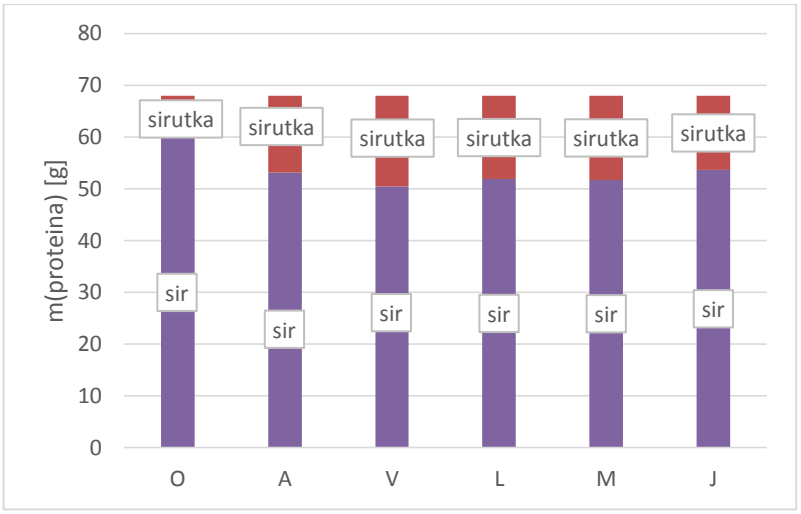
Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Slika 29 Prinos sira s obzirom na količinu proteina u mlijeku



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

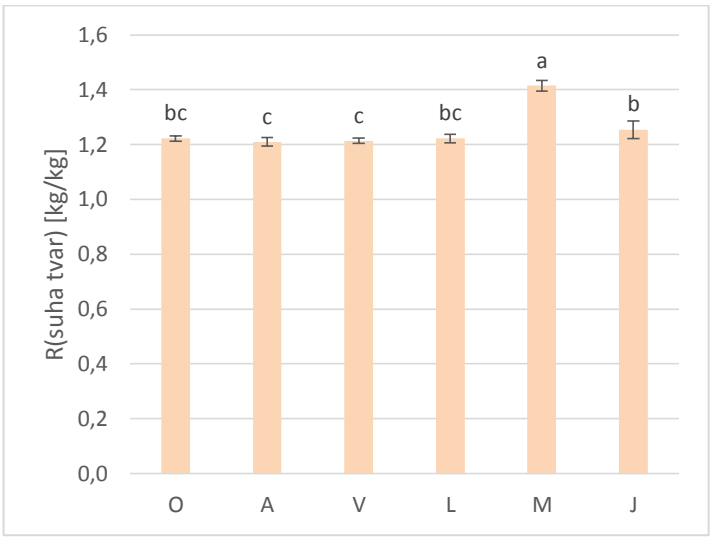
Slika 30 Zadržavanje proteina u siru



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

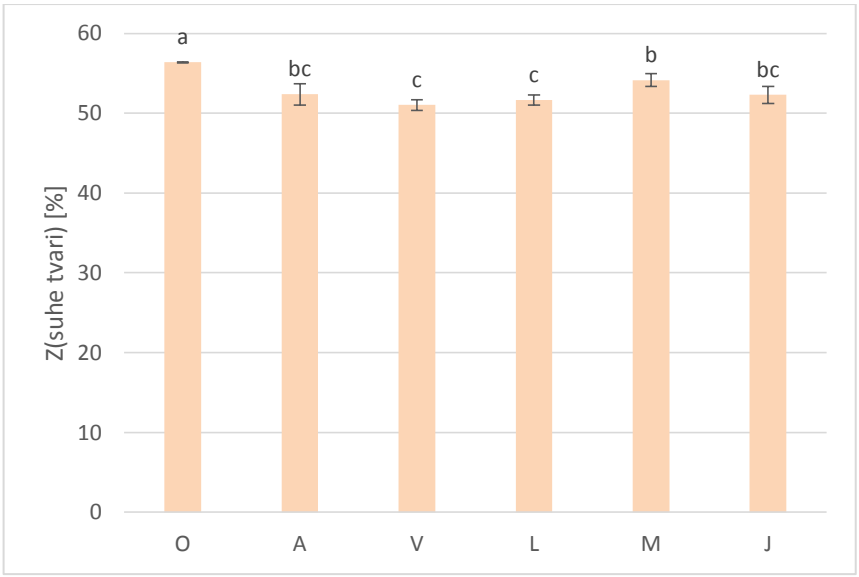
Slika 31 Raspodjela proteina u siru i sirutci te iskorištenje proteina u siru

Slika 29 pokazuje dosta sličan prinos sira s obzirom na količinu proteina u mlijeku, jedino uzorak M pokazuje odstupanje sa najvećim prinosom od 5,65 kg/kg. Raspodjela proteina u siru i sirutci i zadržavanje (**Slike 30** i **31**) je opet podjednako kod većine uzoraka, jedino se uzorak O ističe sa zadržavanjem veće količine proteina u siru.



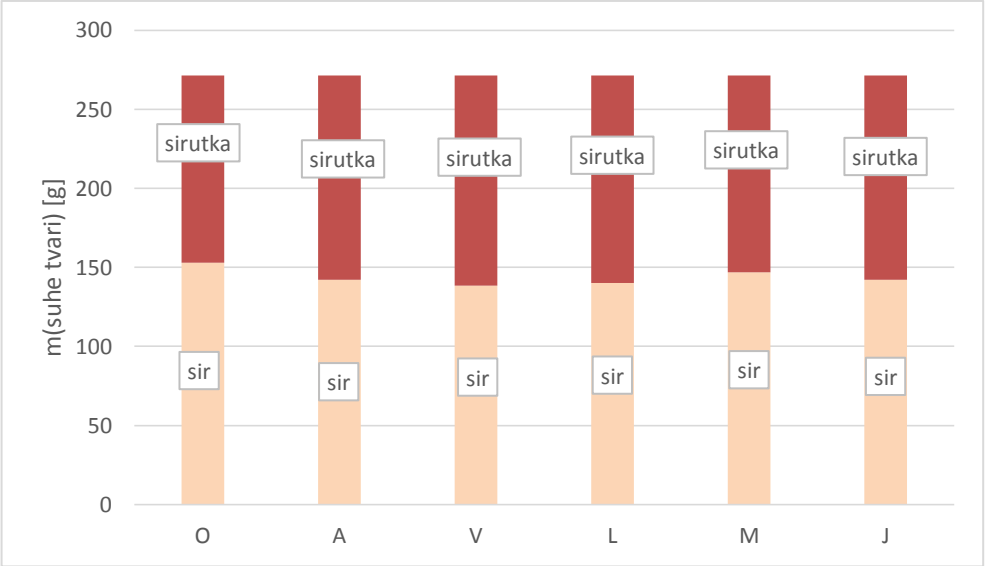
Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Slika 32 Prinos sira s obzirom na količinu suhe tvari u mlijeku



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Slika 33 Zadržavanje suhe tvari u siru



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Slika 34 Raspodjela suhe tvari u siru i sirutci te iskorištenje suhe tvari u siru

Prinos sira s obzirom na količinu suhe tvari u mlijeku (**Slika 32**) je opet najveći u uzorku M. **Slike 33** i **34** prikazuju da je zadržavanje suhe tvari u siru najveće u uzorku O, te da je kod njega veća količina suhe tvari prešla u sir nego što je ostala u sirutki.

4.6. SENZORSKA OCJENA SIREVA

4.6.1. Opis sireva

U svim uzorcima sira utvrđena su sljedeća svojstva: vanjski izgled, prerez sira, svojstva sirnog tijesta, miris i okus sira, te dimenzije i mase sireva. Svi rezultati su prikazani u Tablici **8**.

Vanjski izgled sira

Vanjski izgled kuhanog sira podrazumijeva njegov oblik, odnosno dimenzije, masu sira, boju i izgled kore. Sirevi proizvedeni pomoću limunske (L) i mliječne kiseline (M) su imali oblik nepravilnog koluta, dok su ostala 3 sira (A, O, V, J) zadržala oblik koluta koji potječe od oblika kalupa za prešanje. Promjer je također nepravilan kod sireva sa limunskom i mliječnom kiselinom jer su se izobličili, pa promjer nije jednak na svim dijelovima sira. Visina proizvedenih sireva je između 4,2 i 5,1 cm, dok je prosječna masa 330,64 g. Najveću visinu imao je uzorak J, uzorak L je imao najmanju visinu ali najveću masu, te je bio dosta izobličen i širok. Najmanju masu je imao uzorak A. Boja svih uzoraka je bila blijedo žuta. Kora je uglavnom bila glatka i sa tragovima gaze, što se smatra greškom pri prešanju sira. Samo uzorak O je imao grubu, a uzorak L napuknutu koru.

Tablica 8 Svojstva i mjere sireva

uzorak	O	A	V	L	M	J
oblik	kolut	kolut	kolut	izobličeni kolut	nepravilni kolut	kolut
promjer (cm)	9,2	8,9	9,2	gornji-9 srednji-10,5	gornji-9,2 donji-11,5	9
visina (cm)	4,3	5	4,9	4,2	4,6	5,1
masa (g)	331,57	328,21	329,38	332,58	330,52	331,57
boja	blijedo žuta	blijedo žuta	blijedo žuta	blijedo žuta	blijedo žuta	blijedo žuta
kora	gruba, tragovi gaze	glatka, tragovi gaze	glatka, tragovi gaze	glatka, tragovi gaze, malo napuknuta	glatka, tragovi gaze	glatka, tragovi gaze
prerez-tijesto	povezano s rupicama	povezano s rupicama	nepravilno	nepravilno	nepravilno, nepovezano s rupicama	povezano s rupicama

konzistencija	lako reziv, homogen	lako reziv, homogen	mrvičast, lijepi se na oštricu noža	lako reziv, mrvljiv, značajno se lijepi za nož	lako reziv, mekan, značajno se lijepi za nož	lako reziv, homogen
miris	kiselkast	nekarakteristični strani miris	ugodan	ugodan	nekarakteristični	karakterističan po jabučnom octu, prenaglašen
okus	blago kiselkast	nekarakteristični	kremast, neutralan	neutralan	kremast, slan	jako izražen jabučni ocat

Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Prerez i konzistencija kuhanog sira

Većina uzoraka sireva je imala povezano tijesto, dok su uzorci V, L i M imali nepovezano tijesto. To može biti posljedica nedovoljnog i nepažljivog prešanja ili utjecaja kiseline koja se koristila kod grušanja.

Konzistencija kuhanog sira uvjetovana je kemijskim sastavom, odnosno najvećim dijelom načinom izrade, prešanja i dimljenja sira (Kirin, 2006.). Uzorci su uglavnom imali homogeno i lako rezivo tijesto, dok su se izdvajali uzorci L i M koji su se značajno lijepili za nož, što može biti posljedica utjecaja kiseline koja je korištena. Jedino je uzorak J imao mrvičasto tijesto.

Miris i okus kuhanog sira

Miris uzoraka je dosta varirao, tako su samo uzorci V i L imali ugodan miris, dok su uzorci A i M imali nekarakterističan miris. Uzorak J je imao prenaglašen miris po jabučnom octu.

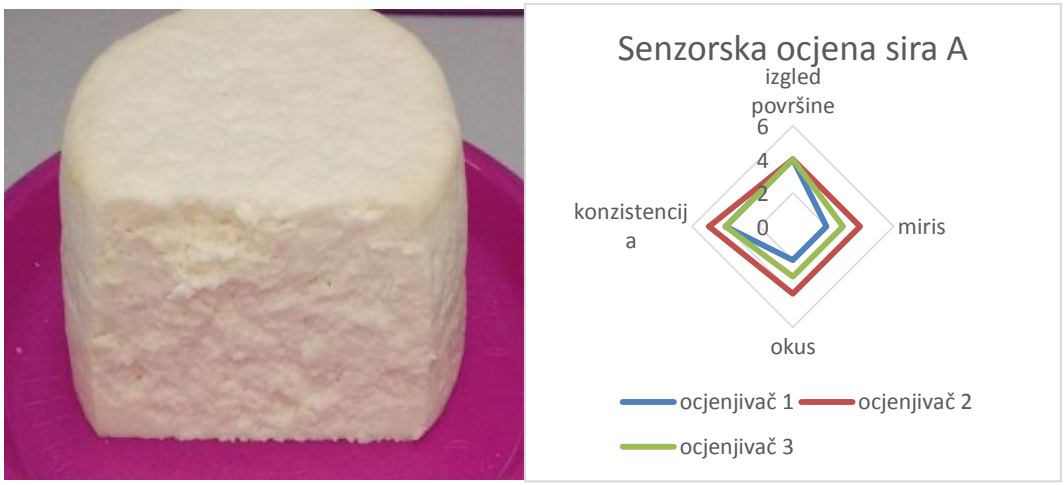
Jabučni ocat je također bio dosta izražen kod okusa uzorka J, te je i uzorak A imao nekarakterističan okus. Ostali uzorci su uglavnom imali kremast i neutralan okus.

4.6.2. Senzorska ocjena mladih sireva metodom bodovanja

Senzorske ocjene dobivene su na temelju ocjena tri ocjenjivača. Na temelju srednjih senzorskih ocjena napravljeni su grafički prikazi za svaki sir (**Slike 35-40**).



Slika 35 Ocjene senzorskih svojstava uzorka sira O



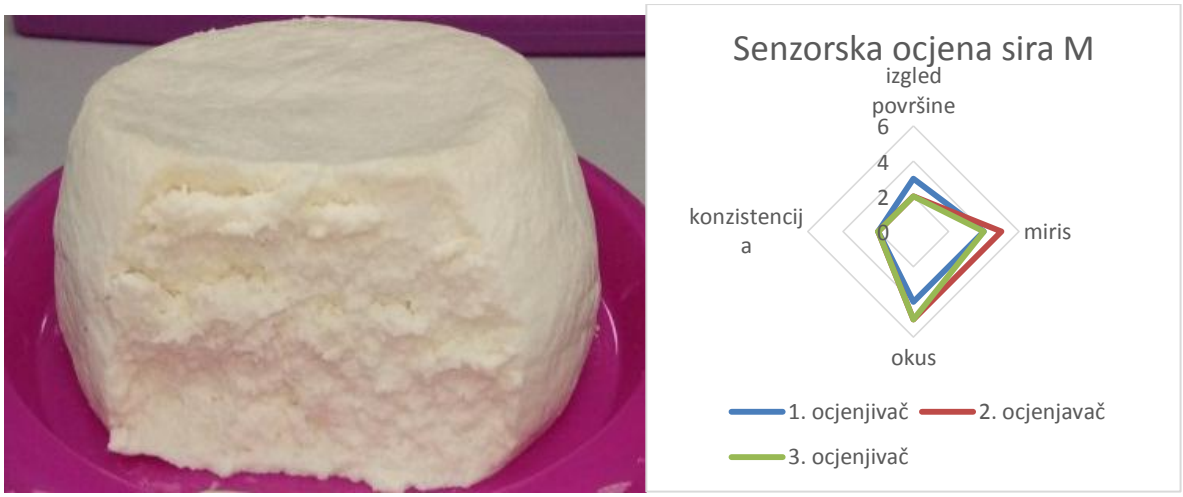
Slika 36 Ocjene senzorskih svojstava uzorka sira A



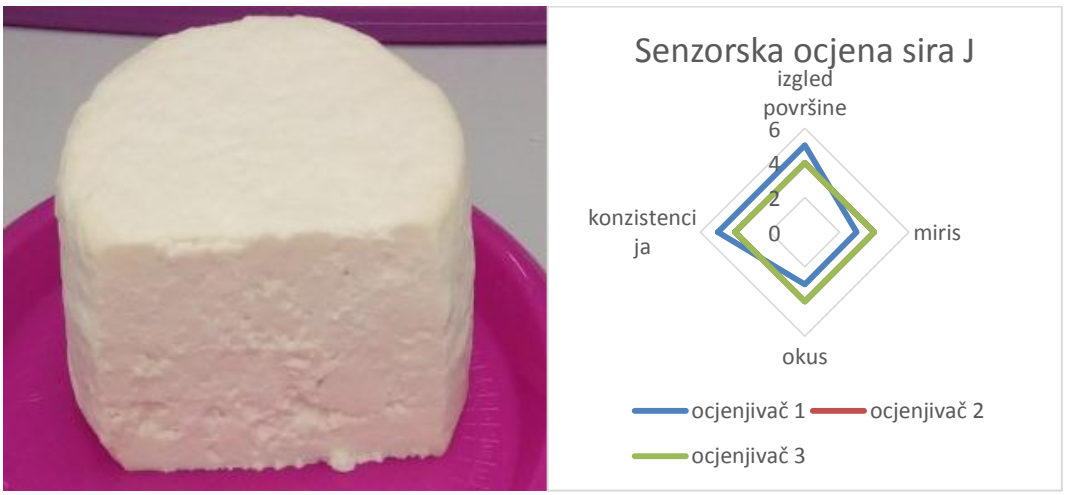
Slika 37 Ocjene senzorskih svojstava uzorka sira V



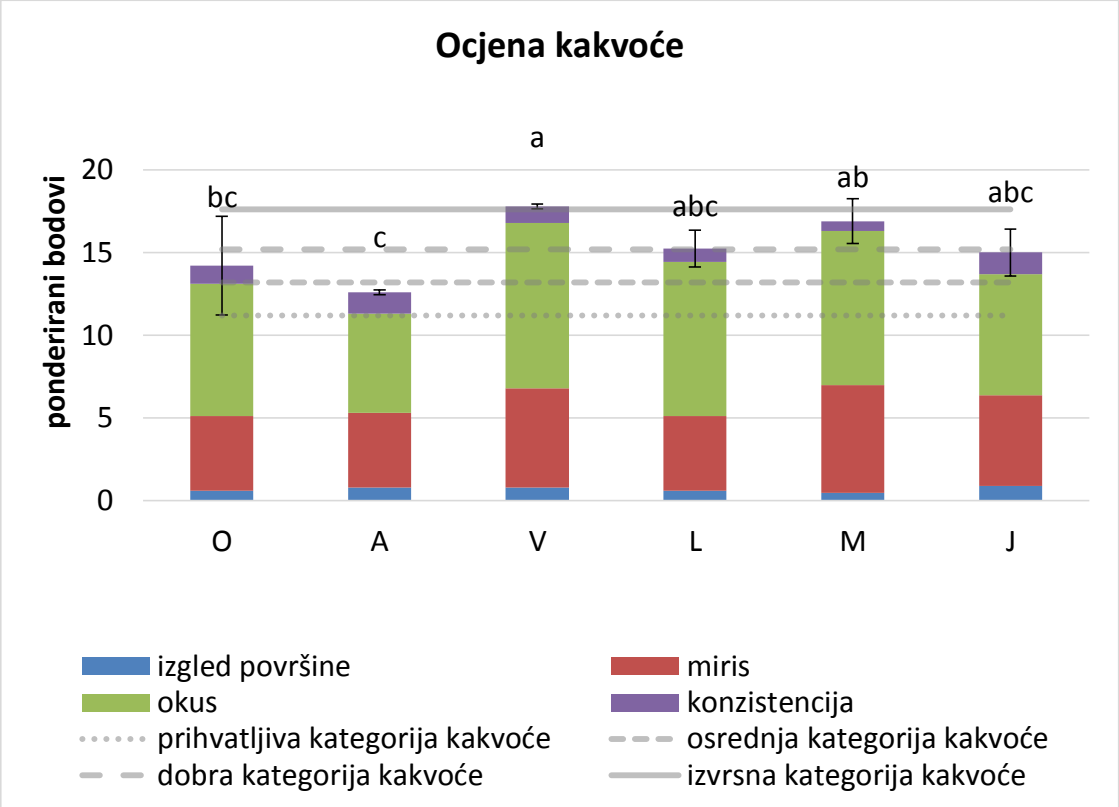
Slika 38 Ocjene senzorskih svojstava uzorka sira L



Slika 39 Ocjene senzorskih svojstava uzorka sira M



Slika 40 Ocjene senzorskih svojstava uzorka sira J



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja. Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p<0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike

Slika 41 Raspodjela ponderiranih bodova senzorskih svojstava (izgled površine, miris, okus, konzistencija i naknadni okus u ustima) i ukupni ponderirani bodovi uzoraka sireva

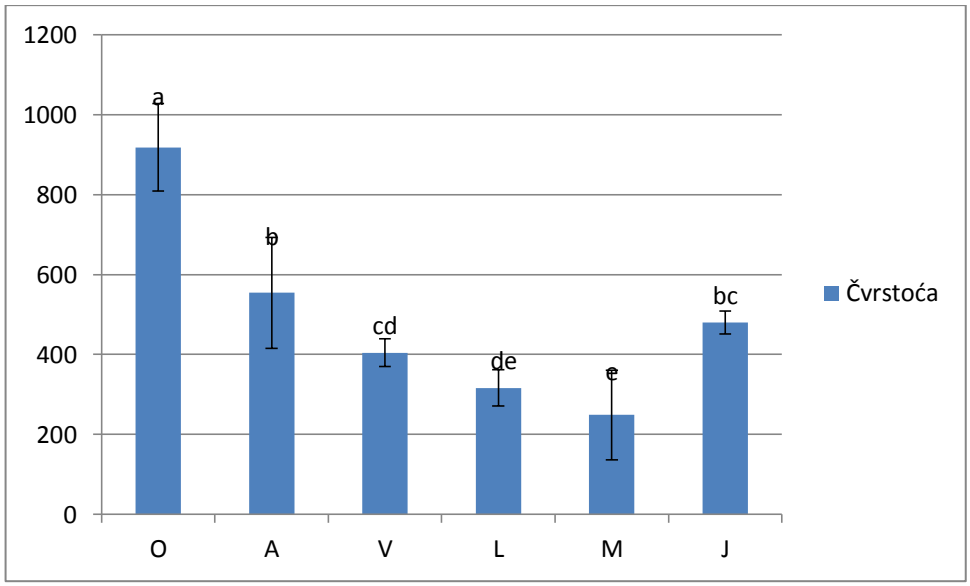
Analizirajući grafički prikaz može se zaključiti da najbolju kvalitetu imaju uzorci V i M, s tim da samo uzorak V spada pod izvrsnu kategoriju kakvoće, što je posljedica maksimalnih ocjena za okus i miris. Najnižu srednju ocjenu je imao uzorak A, što ne iznenađuje uzimajući u obzir njegov nekarakterističan strani miris i okus. Može se zaključiti da vrsta kiseline koja se koristi pri proizvodnji sira značajno utječe na njegova senzorska svojstva.

Prema dobivenim ponderiranim bodovima sireve smo podijelili prema kategorijama kakvoće prikazane u **Tablici 9**.

Tablica 9 Kategorije kakvoće sireva prema dobivenim ponderiranim bodovima

kategorija kvalitete	ponderirani bodovi	uzorci sira
izvrsna	17,6-20,0	V
dobra	15,2-17,5	L, M
osrednja	13,2-15,1	O, J
prihvatljiva	11,2-13,1	A
neprihvatljiva	‹11,2	

4.7. TEKSTURA SIRA



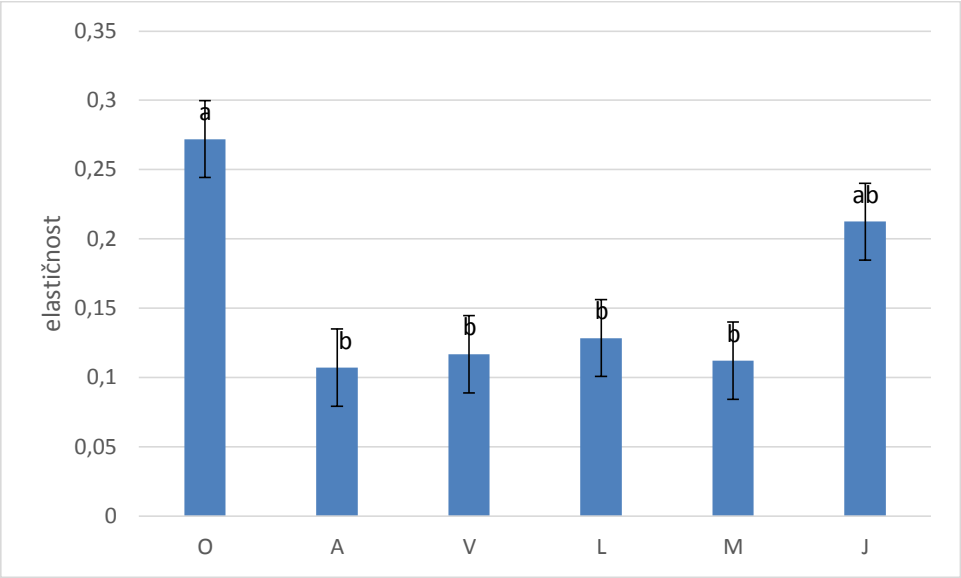
Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja

Slika 42 Čvrstoća ispitana analizom teksturalnog profila sira

Slika 42 prikazuje da uzorak O ima upečatljivo veću čvrstoću od ostalih uzoraka, što je posljedica toga da on sadrži najveći udio proteina, dok uzorak M ima najmanju čvrstoću, jer ima najveći udio vlage, a najmanju količinu proteina, što i prikazuje **Tablica 6**. Iz toga se može zaključiti da se čvrstoća povećava većim udjelom proteina u siru, a smanjuje se većim udjelom vlage. To su posebno za sir proizveden pomoću mliječne kiseline, o kojem se ovdje i

radi potvrdili Farkye i sur (1995), objašnjavajući da je moguć uzrok tome razlika u mikrostrukturi i građi gela sireva jer se sa mliječnom kiselinom dobije manje zbijen kazein i slabiji matriks.

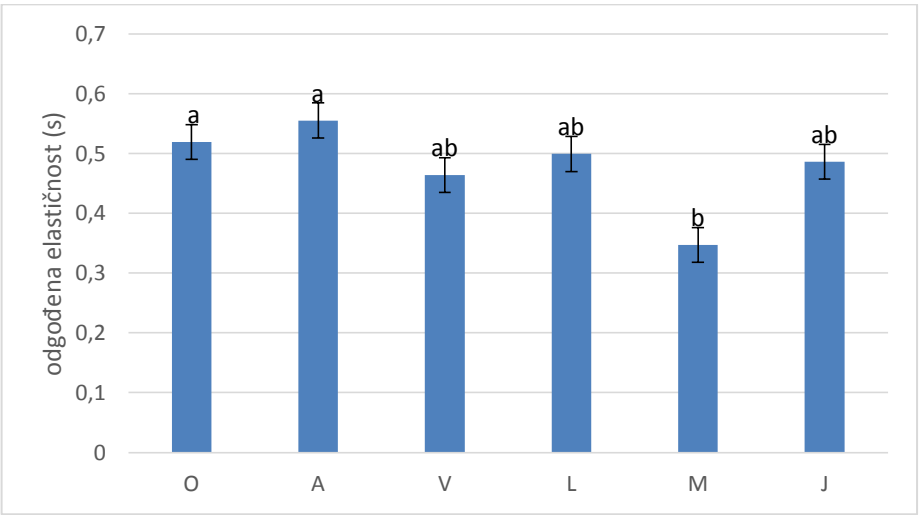


Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja

Slika 43 Elastičnost ispitana analizom teksturalnog profila sira

Uzorci O i J se ističu sa najvišim vrijednostima elastičnosti, dok ostali uzorci imaju slične vrijednosti.

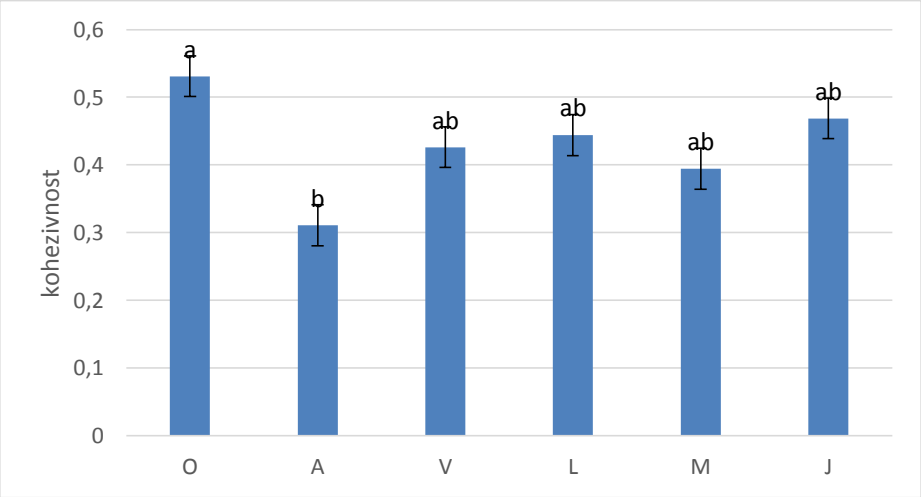


Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja

Slika 44 Odgođena elastičnost ispitana analizom teksturalnog profila sira

U vrijednostima za odgođenu elastičnost nema velikih oscilacija, izdvaja se uzorak M sa najmanjom vrijednosti.

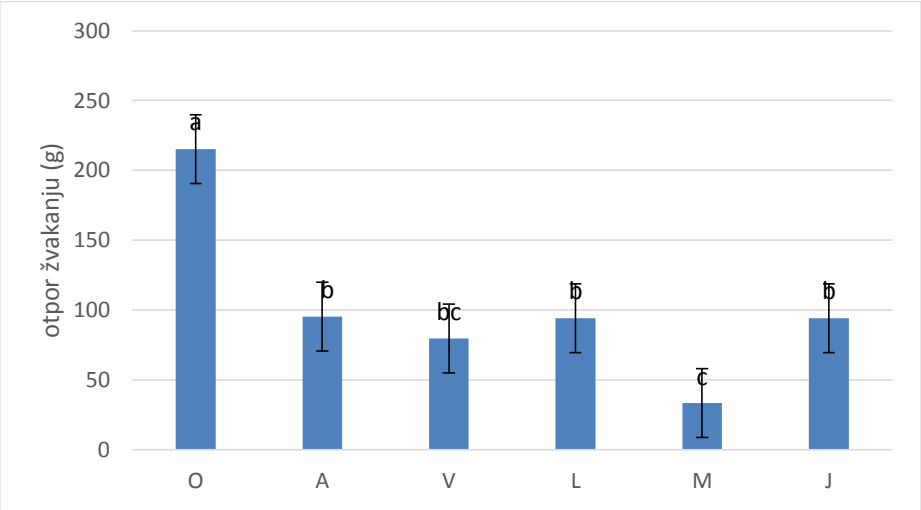


Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja

Slika 45 Kohezivnost ispitana analizom teksturalnog profila sira

Iz **Slike 45** se mogu izdvojiti uzorak O sa najvećom kohezivnosti zbog najmanjeg udjela soli, dok uzorak A ima najmanju kohezivnost.

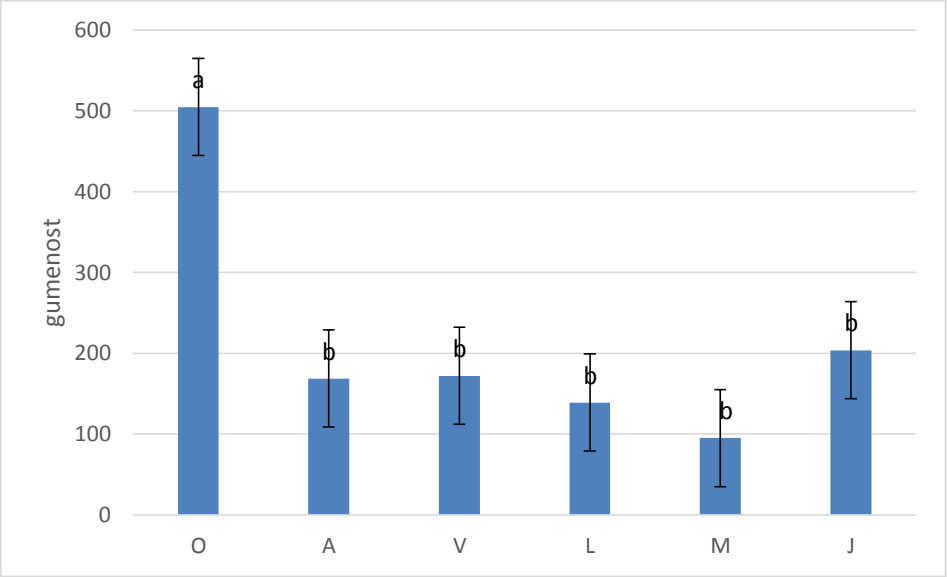


Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja

Slika 46 Otpor žvakanju ispitana analizom teksturalnog profila sira

Kao i kod čvrstoće, uzorak O ima najveću vrijednost otpora žvakanja a uzorak M najmanju, što se opet može objasniti njihovom čvrstoćom, udjelom proteina i vlage.



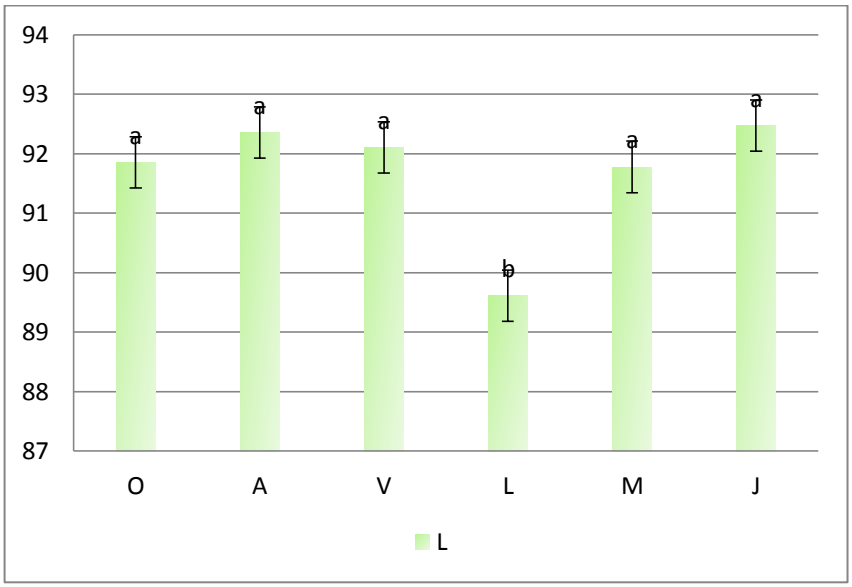
Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja

Slika 47 Gumenost ispitana analizom teksturalnog profila sira

Najveću gumenost ima uzorak O a najmanju M, vjerojatno opet zbog njihovog sastava proteina i vlage.

4.8. REZULTATI ANALIZE BOJE SIRA

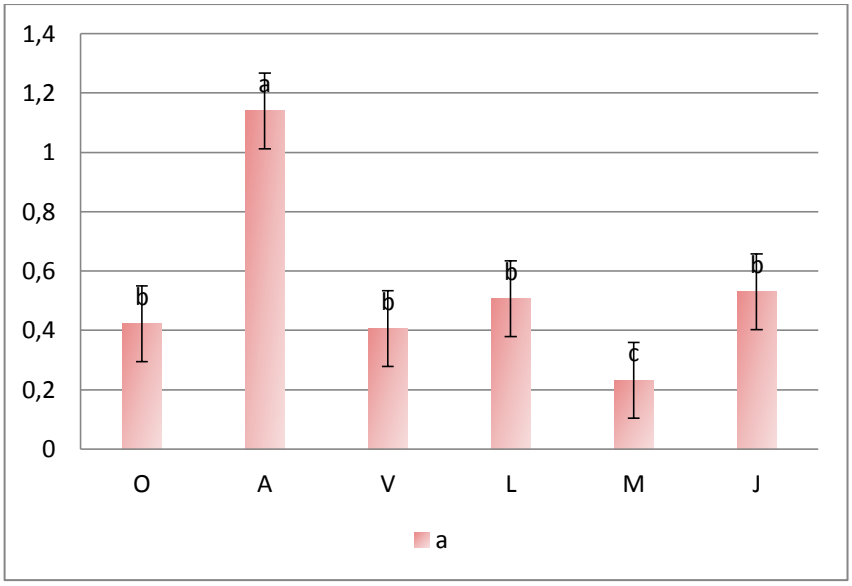


Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja. Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p<0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike.

Slika 48 L* vrijednosti boje analiziranih kuhanih sireva

L* vrijednosti analize boje su uglavnom sve veće od 90 (L*=100, potpuno svijetlo), po tome se može zaključiti da su svi uzorci sira svijetlije boje, jedino uzorak L ima L* vrijednost malo manju od 90.

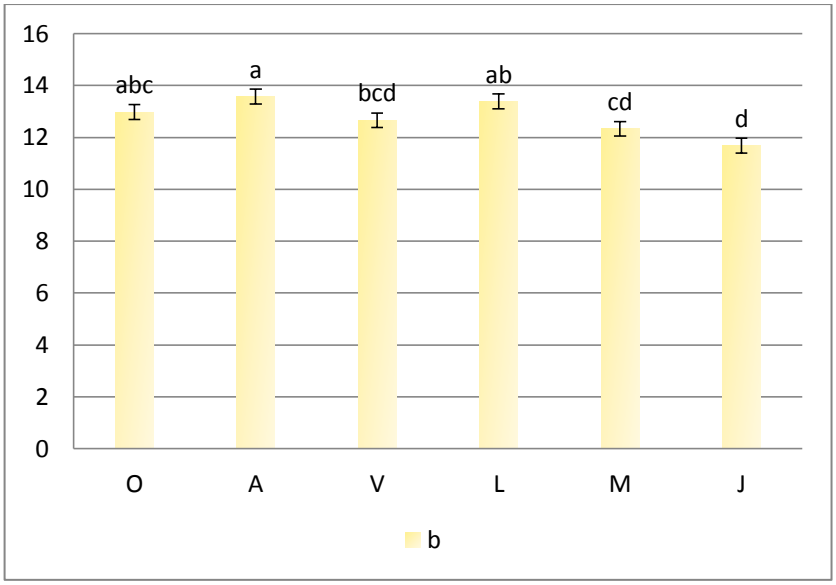


Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja. Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p<0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike.

Slika 49 a* vrijednosti boje analiziranih kuhanih sireva

Rasponu boja zelena (-a*) ili crvena (+a*) odgovara parametar a*. Prema rezultatima mjerenja, vrijednosti parametra a* se kreću u pozitivnom rasponu (**Slika 49**), tako da boja svih sireva blago naginje prema crvenoj. Uzorak A se izdvaja sa uočljivo najvećom vrijednošću parametra a*.



Legenda: O – proizvodnja sira pomoću alkoholnog octa (9% octene kiseline), A – askorbinske (7,5%), V – vinske (3,5%), L – limunske (3,5%), M – mliječne (85%), J – jabučnog octa (5% octene kiseline)

Podaci predstavljaju srednje vrijednosti (±SD) 10 ponavljanja. Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p<0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike.

Slika 50 b* vrijednosti boje analiziranih kuhanih sireva

Rasponu boja žuto (+b*) ili plavo (-b*) odgovara parametar b*. Iz grafičkog prikaza na **Slici 50** vidljivo je da se vrijednosti kreću u pozitivnom spektru boja, stoga boja ispitivanih sireva naginje prema žutoj boji. Vrijednosti parametra b* svih sireva su slične, ali uzorak A opet ima najveću vrijednost.

Tablica 10 Pearsonova korelacijska matrica podataka dobivenih ispitivanjem senzorskih svojstava sira

varijable	izgled površine	miris	okus	konzistencija	PONDERIRANI BODOVI
izgled površine	**1**	-0,146	-0,455	**0,849**	-0,225
miris	-0,146	**1**	0,528	-0,469	**0,816**
okus	-0,455	0,528	**1**	-0,779	**0,902**
konzistencija	**0,849**	-0,469	-0,779	**1**	-0,629
PONDERIRANI BODOVI	-0,225	**0,816**	**0,902**	-0,629	**1**

Podebljane vrijednosti su statistički značajne na nivou značajnosti p<0,05

U **Tablici 10** vidljiva je pozitivna statistički značajna korelacija između izgleda površine i konzistencije sira (0,849), te između ponderiranih bodova i mirisa (0,816), te okusa (0,902) sira. Uzorci L i M su imali loš izgled površine, bili su nepravilnog oblika te su također imali lošu konzistenciju, lijepili su se za nož pri rezanju. Između ponderiranih bodova i mirisa i okusa postoji korelacija jer ove dvije vrijednosti imaju najveće faktore značajnosti pri određivanju senzorskih svojstava sira.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Pri proizvodnji kuhanih sireva svi parametri su bili konstantni, osim vrste koagulanta. Korištene su octena, askorbinska, vinska, limunska i mliječna kiselina, te jabučni ocat.
2. Proizvedeni uzorci su razvrstani u kategorije prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sira (MPRRR, 2009.). Prema konzistenciji, svi uzorci spadaju u skupinu mekih sireva, jer imaju udio vode u bezmasnoj tvari sira veći od 67%. Uzorak M jedini spada u masne sireve (25-44,99%), prema udjelu mliječne masti u suhoj tvari, dok su ostali uzorci punomasni (54-59,99%).
3. Najveći prinos s obzirom na masu mlijeka imao je uzorak M, a uzorak A najmanji prinos. Uzorak M je također imao najveći prinos s obzirom na količinu masti u mlijeku, dok je uzorak O imao najveće zadržavanje mliječne masti i proteina u siru. Prema količini proteina u mlijeku najveći prinos opet ima uzorak M, te najmanji uzorak A. Uzorci A i V imaju isti najmanji prinos s obzirom na količinu suhe tvari u mlijeku, koji iznosi 1,21 kg/kg, dok je uzorak M imao najveći.
4. Većina proizvedenih uzoraka bili su u obliku koluta koji potječe od kalupa za prešanje, samo je uzorak L bio izobličen. Boja uzoraka je blijedožuta jer svi uzorci spadaju u mlade nedimljene kuhane sireve.
5. Kod svih uzoraka kora je bila glatka, sa tragovima gaze. Uzorci su uglavnom bili lako rezivi i homogene konzistencije. , odstupali su uzorci V, koji je bio mrvičast, te L i M koji su se značajno lijepili za nož pri rezanju, zbog većeg udjela vode.
6. Miris većine uzoraka je bio ugodan, dok su uzorak A i J imali nekarakterističan miris, J dosta izražen po jabučnom octu. Okus je također bio ugodan, osim kod ova dva uzorka.
7. Prema ponderiranim bodovima uzorci V i M imaju najbolju kvalitetu, a A najlošiju, zbog nižih ocjena okusa i mirisa. Tako se uzorak V ubraja u izvrsnu kategoriju prema metodi bodovanja, dok L i M spadaju u dobru, O i J u srednju, te uzorak A u prihvatljivu kategoriju.
8. Svi uzorci su svijetlije boje prema mjerenju spektra boje. Prema parametru a* svi uzorci su u pozitivnom rasponu i naginju ka crvenoj boji, najviše uzorak A. Prema

parametru b* svi su također u pozitivnom rasponu i naginju ka žutoj boji, opet najviše uzorak A.

9. Po vrijednostima parametara teksture izdvojio se uzorak O, koji je imao najveću čvrstoću, kohezivnost, otpor žvakanju, gumenost i elastičnost, zbog najvećeg udjela proteina i masti, te najmanjeg udjela vode u uzorku. Uzorak M se također izdvojio najmanjim vrijednostima ovih istih parametara, jer je on sadržavao najmanje proteina i masti i najviše vode.
10. Uzorci proizvedenih sireva su se značajno razlikovali po svom kemijskom sastavu, prinosu, senzorskim svojstvima, te teksturalnim svojstvima, ovisno o vrsti upotrijebljene kiseline za grušanje mlijeka. Može se zaključiti da je moguća primjena različitih kiselina u grušanju mlijeka za proizvodnju kuhanog sira, a senzorski je najprihvatljiviji onaj proizveden djelovanjem vinske kiseline.

6. LITERATURA

Amić D: *Organska kemija za studente agronomske struke*. Školska knjiga, Zagreb, 2008.

Bylund G: *Dairy Processing Handbook.* Tetra Pak, Lund, Švedska, 1995.

Drake M A, Gerard P D, Truong V D, Daubert C R: Relationship between instrumental and sensory measurements of cheese texture. *J. Texture Stud*., 30, 451- 476, 1999.

Farkye YN: Acid- and Acid/Rennet-curd Cheeses Part C: Acid-heat Coagulated Cheeses. U *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology; Third edition- Volume 2: Major cheese groups*, str. 343-349. Elsevier, 2004.

Farkye YN, Prasad BB, Rossi R, Noyes RO: Sensory and textural properties of Queso Blanco-type cheese influenced by acid type. *Journal of Dairy Science* 78:1649-1656, 1995.

Foegeding E A, Brown J, Drake M, Daubert C: Sensory and mechanical aspects of cheese texture. *International Dairy Journal*, 13, 585-591, 2003.

Hall J: *Lab Manual for Zumdahl/Zumdahl's Chemistry*, Brooks Cole, Pacific Grove, CA, 2002.

Havranek J, Rupić V: *Mlijeko od farme do mljekare*. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, 2003.

Havranek J, Kalit S, Antunac N, Samaržija D: *Sirarstvo*. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, 2014.

Hsien-Che L : *Introduction to Colour Imaging Science*. Cambridge University Press, New York, 2005.

Kamzolova V S, Finogenova V T, Morgunov G I: Microbiological Production of Citric and Isocitric Acids from Sunflower Oil. *Food Technology and Biotechnology* 46 (1) 51–59, 2008.

Kirin S: Domaći kuhani sir. *Mljekastvo* 56 (1) 45-58, 2006.

Kirin S: Domaće vrste sireva bilogorsko-podravske regije i mogućnosti njihove industrijske proizvodnje. *Mljekarstvo* 30 (4), 111-116, 1980.

Lučan M: *Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda - priručnik za vježbe*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.

Lukač-Havranek J: Autohtoni sirevi Hrvatske. *Mljekarstvo* 45 (1) 19-37, 1995.

Lukinac-Čačić J: Matematičko modeliranje i optimiranje kinetike promjene boje kruha tijekom pečenja, *Doktorski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2012.

Mandić M L, Perl A: *Osnove senzorske procjene hrane*. Prehrambeno–tehnološki fakultet, Osijek, 2006.

Muir DD, Williams SAR, Tamime AY, Shenana ME: Comparison of sensory profiles of regular and reducted fat commercial processed cheese spreads. *Irish Journal of Food Science and Technology* 32, 279-287, 1997.

Papademas P, Robinson R K: Halloumi cheese: the product and its characterstics. *Internacional Journal of Dairy Technology* 51 (3): 98-103, 1998.

Parnell-Clunies M E, Irvine M D, Bullock H D: Composition and Yield studies for Queso Blanco made in pilot plant and commercial trials with dilute acidulant solutions. *Journal of Dairy Science* 68:3095-3103, 1985.

Parnell-Clunies M E, Irvine M D, Bullock H D: Textural characteristics of Queso Blanco. *Journal of Dairy Science* 68:789-793, 1985.

Pavlović V, Cekić S, Bojanić V, Stojiljković N, Ranković G: Ascorbic acid modulates spontaneous thymocyte apoptosis. *Acta Medica Medianae* 44 (4) 21 – 23, 2005.

Prehrambeno-tehnološki fakultet: *Upute za pisanje diplomskog rada*. PTF, Osijek, 2001.

Primorac Lj: *Senzorske analize - Metode 2. dio*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2006.

Revuelta V M, Fernández van Raap B M, Mendoza Zélis P, Sánchez H F, Castro R G: Ascorbic Acid Encapsulation in Hydrophobic Silica Xerogel. *Food Technology and Biotechnology* 49 (3) 347–351, 2011.

Sabadoš D: *Kontrola i ocjenjivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda*. Hrvatsko mljekarsko društvo, Zagreb, 1996.

Slačanac V: *Sirarstvo (nastavni materijali za kolegij Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda)*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015. http://studenti.ptfos.hr/Diplomski_studij/Tehnologija_mlijeka_i_mlijecnih_proizvoda/predavanja/prof_Slacanac/

Soccol C, Vandenberghe S P L, Rodrigues C, Pandey A: New Perspectives for Citric Acid Production and Application. *Food Technology and Biotechnology* 44 (2) 141–149, 2006.

Štefekov I: Autohtoni bilogorsko-podravski „kuhani sir" – tradicija i proizvodnja. *Mljekarstvo* 40 (9) 227-234, 1990.

Tratnik Lj: *Mlijeko – tehnologija, biokemija i mikrobiologija*. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, 1998.

Tratnik Lj, Božanić R: *Mlijeko i mliječni proizvodi*. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, 2012.

Tratnik Lj, Zdolec N, Tudor Kalit M: *Sirarstvo u teoriji i praksi*. Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2015.

Voća S, Dobričević N, Čmelik Z, Crnči, I, Šindrak Z, Družić J: Kakvoća prirodnog octa od različitih sorti jabuka. *Pomologia Croatica* 13:1, 2007.

Webb, B H, Johnson A H, Alford J A: *Fundamentals of Dairy Chemistry*. The AVI Publishing Company, Inc., Westport, CT, 1974.

Wee Y, Kim J, Ryu H: Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications. *Food Technology and Biotechnology* 44 (2) 163–172, 2006.

Yam KL, Papadakis SE: A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. *Journal of Food Engineering*. 61:137–142, 2004.

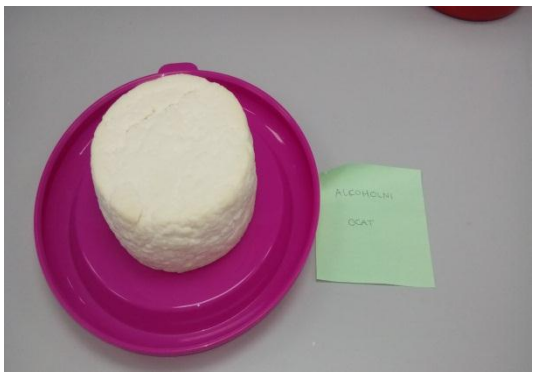
7. PRILOZI

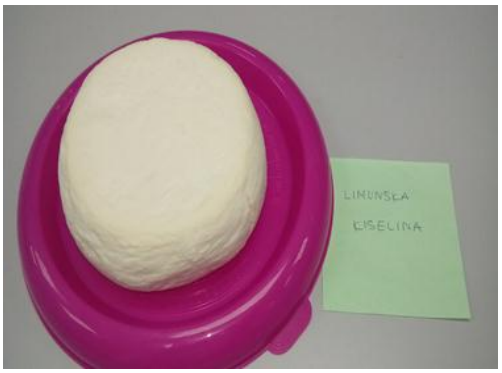
Prilog 1 Obrazac za senzorsko ocjenjivanje sireva

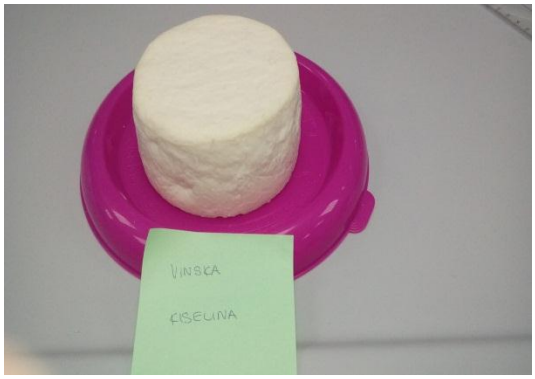
Obrazac za senzorsko ocjenjivanje tvrdih i polutvrdih sireva (kuhani sir)

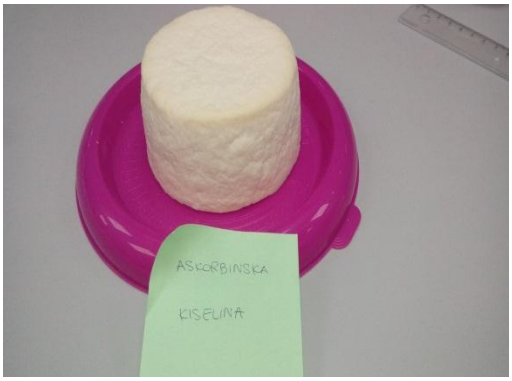
PARAMETAR KAKVOĆE	ZAHTJEV ZA SENZORSKU KAKVOĆU	OCJENA	ČIMBENIK ZNAČAJNOSTI
vanjski izgled	homogena, glatka, sjajna, jednolična boja po čitavoj površini	5	0,2
	neravna površina, malo hrapava, zamjetna nejednolikost boje na površini kore	3 - 4	
	kora ispucala, potpuno neravna, hrapava, zamjetne zone različitih boja kore (površine sira), strana i nekarakteristična boja kore ili površine sira	1 - 2	
miris	ugodan, niti presnažan niti preslab, karakteristično po mlijeku, diskretni miris, bez ikakvih stranih mirisa	4 - 5	1,5
	prenaglašeni miris, nedovoljno izražen okus, slabije se osjeti miris mlijeka, tragovi užeglosti	3	
	potpuno nekarakterističan za proizvod, prejaka aroma koja sakriva miris mlijeka, užegao, miris po plijesni	1-2	
okus	jasno izražen, karakterističan za proizvod, po mlijeku, bez stranih okusa, umjerena aroma, umjereno slan	4 - 5	2,0
	preizražen okus po mlijeku, preslaba aroma, nedovoljno slan, tragovi kiselosti, gorčine i užeglosti, okus po kori sira, tragovi stranih okusa	3	
	proizvod stranog okusa, nekarakterističan okus, užegao, kiseo, gorak, preslan, potpuno neslan (bljutav), preintenzivna aroma, okus po plijesni	1 - 2	
tekstura i naknadni okus u ustima	sir kompaktan, homogen, tvrdoća karakteristična za proizvod (nije pretvrd niti premekan), presjek gladak i pravilan, bez neravnina, jednolika boja po čitavom presjeku, cijela masa jednolična i bez grudica, ne lijepi se za usta	5	0,3
	zamjetne male neravnine i udubljenja, malo pretvrd ili premekan, na presjeku zamjetne male nehomogenosti	3 - 4	
	sir pretvrd ili premekan, presjek nepravilan, nejednolike granulacije i boje, pjeskovit ili gnjecav, osjetno se lijepi za usta	1 - 2	

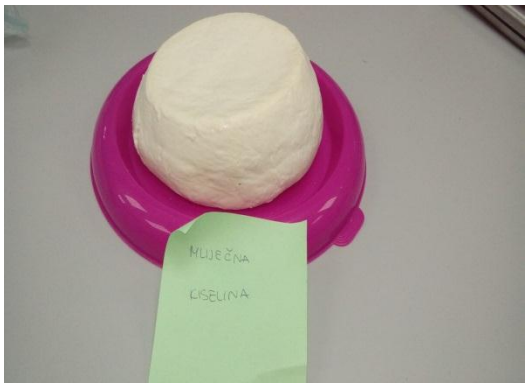
Prilog 2 Slike proizvedenih sireva

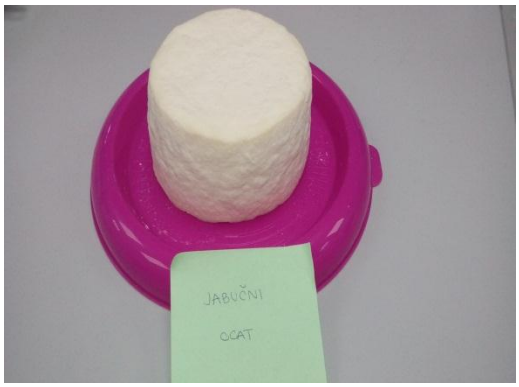












Prilog 3 Presjek proizvedenih sireva



