

# Udio mliječne masti u uzorcima sira

---

**Perčić, Rebeka**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:656156>

*Rights / Prava:* [Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Unported / Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 3.0](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-14**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Rebeka Perčić**

7505/PT

**UDIO MLIJEČNE MASTI U UZORCIMA SIRA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet:** Analitika prehrambenih proizvoda

**Mentor:** prof.dr.sc. Ksenija Marković

**Zagreb, 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija**

**Zavod za poznavanje i kontrolu sirovina i prehrambenih proizvoda**  
**Laboratorij za kontrolu kvalitete u prehrambenoj industriji**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti**  
**Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija**

### **Udio mliječne masti u uzorcima sira**

***Rebeka Perčić, 0058211426***

**Sažetak:** Tijekom ovog istraživanja acidobutirometrijskom metodom po Gerberu te metodom sušenja određen je udio mliječne masti, odnosno udio vode/suhe tvari u devetnaest (n=19) uzoraka različitih sireva proizvedenih na hrvatskim obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima. Udio mliječne masti u analiziranim uzorcima sireva kretao se u rasponu od 28,63% do 55,76% (prosječno 34,79%), dok se udio vode/suhe tvari kretao u rasponu od 19,13% do 58,75% (prosječno 41,05%), odnosno od 43,09% do 80,87% (prosječno 58,9%). Dobiveni analitički podaci mogu predstavljati doprinos utvrđivanju zahtjeva kvalitete analiziranih proizvoda sa obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava.

**Ključne riječi:** acidobutirometrijska metoda po Gerberu, sušenje, udio mliječne masti, udio vode

**Rad sadrži:** 24 stranice, 4 tablice, 44 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** prof.dr.sc. Ksenija Marković

**Pomoć pri izradi:** Valentina Hohnjec, tehnički suradnik

**Datum obrane:** 01. rujna 2020.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

**Bachelor thesis**

**University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
University undergraduate study Food Technology**

**Department of Food Quality Control  
Laboratory for Food Quality Control**

**Scientific area: Biotechnical Sciences  
Scientific field: Food Technology**

### **Milk fat content in cheese samples**

***Rebeka Perčić, 0058211426***

**Abstract:** During this research, the acydbutirometric Gerber method and the drying method were used to determine milk fat and moisture/dry matter content in nineteen (n=19) samples of different cheeses produced on Croatian family farms. Milk fat content ranged from 28,63% to 55,76% (average 34,73%), while the moisture content ranged from 19,13% to 58,75% (average 41,05%) and dry matter ranged from 43,09% to 80,87% (average 58,9%). The obtained analytical data can represent a contribution when determining quality requirements of the analysed products from Croatian family farms.

**Keywords:** acidobutyrometric Gerber method, drying, milk fat content, moisture

**Thesis contains:** 24 pages, 4 tables, 44 references

**Original in:** Croatian

**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** PhD. Ksenija Marković, Full professor

**Technical support and assistance:** Valentina Hohnjec, Technical Associate

**Defence date:** September 1<sup>st</sup> 2020

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Povijest sira.....	2
2.2. Autohtoni hrvatski sirevi.....	2
2.3. Proizvodnja sira.....	4
2.4. Kemijski sastav sira.....	5
2.5. Analitičke metode određivanja masti i vode/suhe tvari.....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. Materijali.....	13
3.1.1. Uzorci.....	13
3.1.2. Laboratorijsko posuđe i uređaji.....	13
3.1.3. Reagensi.....	14
3.2. Metode rada.....	14
3.2.1. Princip određivanja mliječne masti.....	14
3.2.2. Princip određivanja vode/suhe tvari.....	14
3.2.3. Postupak određivanja mliječne masti.....	14
3.2.4. Postupak određivanja vode/suhe tvari.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	16
5. ZAKLJUČAK.....	19
6. LITERATURA.....	20

## 1. UVOD

Sirevi su svježi proizvodi ili proizvodi s različitim stupnjem zrelosti koji se proizvode odvajanjem sirutke nakon zgrušavanja mlijeka, vrhnja ili kombinacijom navedenih sirovina, a sir se također može definirati i kao fermentiran ili nefermentiran proizvod dobiven nakon zgrušavanja mlijeka, obranog mlijeka ili djelomično obranog mlijeka, vrhnja, mlaćenice ili kombinacijom navedenih sirovina uz otjecanje sirutke (Kalit, 2015).

Sirevi se mogu podijeliti prema količini vode u bezmasnoj suhoj tvari, prema sadržaju masti u suhoj tvari i prema načinu zrenja. Obzirom na količinu vode u bezmasnoj suhoj tvari sirevi se dijele na ekstra tvrde, tvrde, polutvrde, meke i svježje. Prema količini masti u suhoj tvari sirevi se dijele na ekstra masne, punomasne, masne, polumasne i posne. Prema načinu zrenja sirevi se mogu podijeliti na one koji ne zriju, na one koji zriju pretežno s bakterijama u unutrašnjosti, na one koji zriju pretežno s bakterijama na površini, na one koji zriju s plijesnima pretežno u unutrašnjosti i na one koji zriju pretežno s plijesnima na površini. Tehnologija proizvodnje sireva ima dva osnovna cilja. Jedan od tih ciljeva je proizvesti sir željenih senzorskih svojstava (izgled, okus, miris, boja, itd.), a drugi cilj je postaviti protokol koji je lak za praćenje i koji će uvijek dati istu kvalitetu sira (Kalit, 2015). Cilj ovog istraživanja bio je laboratorijskim analizama odrediti udio mliječne masti te vode/suhe tvari u devetnaest ( $n = 19$ ) uzoraka različitih sireva proizvedenih na hrvatskim obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima, te time doprinijeti zahtjevima kvalitete.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Povijest sira**

Grčki *formos*, a latinski *caseus* preteče su današnje riječi sir. Sir se koristi u prehrambene svrhe od davnih dana. Koliko je sir bitan može se vidjeti po raznim dokazima iz povijesti. Sir je nekad bio glavni sastojak svakodnevne prehrane Rimljana. Koristio se za žrtveni kruh (*libum*), kolače (*placenta*, *spaerita*, *scribilita*, *erneum*), kruh s moštom (*mustaceus*) i za razne deserte (*seconda mensa*). Također se koristio kao dio obavezne porcije (*ciba castrensia*) vojnicima za vrijeme rata. Osim što su znali za sir, Rimljani su poznavali i sirutku o kojoj je govorio i Hipokrat. Sirutka se nekad koristila za liječenje tuberkuloze, kožnih bolesti, žutica i sl. Vrhunac liječenja sirutkom bio je u 18. i 19. stoljeću kad su Nijemci, Austrijanci i Švicarci koristili sirutku za liječenje dijareje i trovanja. Drevni Grci sir su smatrali hranom bogova. Homerov zapis o siru u „Odiseji“ prvi je znani zapis o siru. Kršćani i Židovi također su jako cijenili sir što se vidi po zapisima u Starom Zavjetu (Prva i Druga knjiga o Samuelu). Švicarci su koristili sir za plaćanje Rimljanima i mijenjali su sir za meso, vino i ulje. Obzirom na nekadašnji način života može se pretpostaviti slučajan nastanak sira iz mlijeka. Živeći nomadskim načinom života, ljudi su transportirali i čuvali mlijeko u životinjskim mješinama, točnije u oderanoj koži životinje. Visoke temperature poticale su rast bakterija mliječne kiseline koje su kiselile mlijeko i pretvarale ga u gel koji je bio relativno stabilan, ali ako se protresao mogao se slomiti i dobivene su dvije faze: čvrsta faza građena od proteina i mliječne masti (gruš) i tekuća faza građena od sastojaka mlijeka topljivih u vodi (sirutka). U starom vijeku ljudi su se bavili poljoprivredom i stočarstvom, ali nisu previše obraćali pažnju na mlijeko. U Egiptu se nalaze dokazi proizvodnje sira u grobnicama vladara Prve Dinastije. Grčki otok Therasia koji je stradao u erupciji vulkana dao je arheolozima zagorjele ostatke za koje oni vjeruju da je sir. O siru je govorio i Aristotel (400. god. pr. Kr.), odnosno govorio je o dvjema fazama mlijeka: *orros* (sirutka) i *tyros* (sir). Većina sireva koje danas znamo nastali su tijekom srednjeg vijeka, a Kreta i sjeverne planine Grčke bili su centar proizvodnje sira. Proizvodnja sireva nije se značajno promijenila do danas, ali može se proizvoditi veća količina sireva koji su ujednačene kvalitete i sigurnosti za potrošača (Matijević, 2015).

### **2.2. Autohtone vrste sira**

Svjetski poznati sirevi kao gauda, parmesan i ementaler potječu iz Nizozemske, Italije i Švicarske no Republika Hrvatska ima pregršt svojih autohtonih sireva koje možemo

podijeliti prema regijama u kojima se proizvode. U području Dubrovnika najpoznatiji je tvrdi ovčji sir, *Dubrovački sir*. *Dubrovački sir* sadrži prosječno najviše masti u suhoj tvari (48,51%), a najmanje soli (2,48%). Količina masti u suhoj tvari svrstava ga u punomasne sireve, a ima i nekoliko nedostataka kao što su različit oblik i kvaliteta. Skuta je proizvod koji se često zamjenjuje sa sirom, no ustvari skuta nije sir nego specifičan mliječni proizvod koji se svojim sastojcima bitno razlikuje od sira. Sadrži veliku količinu mliječne masti, a od proteina pretežno sadrži laktoglobuline i laktoalbumine, dok sir pretežno od proteina sadrži kazein i parakazein. U splitskom zaleđu najpoznatiji je *Lećevićki sir* proizveden od kravljeg ili ovčjeg mlijeka ili pak njihove kombinacije. Prema kemijskom sastavu i kravlji i ovčji sir sadrže oko 50% mliječne masti i oko 24% vode. Obzirom da Republika Hrvatska ima brojne otoke, tako su poznati i otočki sirevi. *Krčki sir* proizvodi se iz ovčjeg mlijeka smanjene mliječne masti (oko 33%) i otprilike isto toliko vode (32,30%). *Creski sir*, proizveden također od ovčjeg mlijeka, zbijen, bez rupica, žute boje, sa 2-3% soli, mastan i bez pukotina, najčešće je kolutastog oblika, a može težiti od 1 kg do čak 11 kg. *Rapski sir*, tvrdi ovčji sir, proizveden na otoku Rabu težine je od 2 kg do 2,5 kg. *Paški sir*, najpoznatiji tvrdi ovčji sir, težine je od 2 kg do 4 kg, od ostalih sireva okolice razlikuje se po proizvodnji. Svježe mlijeko podsirava se kupovnim sirilom i čim nastane gruša on je spreman za daljnju preradu. Prvo se odvija miješanje i tučenje tog gruša tako dugo dok ne poprimi izgled gustog mlijeka, nakon toga slijedi taloženje gruša i kad se gruša skupi, rukama se stišće u grudu. Nakon toga gruša se reže na nekoliko komada i komadi se stavljaju u drveno tvorilo, tzv. „lub“ gdje se sir dalje doraduje rukama. Nakon toga se omota i na njega se stavlja kamen težak oko 20 kg koji se nakon nekoliko sati skida, a sir se ponovno stavlja u „lub“ 24 h tijekom kojih se dva puta vadi i soli. Nakon soljenja sir se opere i suši petnaestak dana. Od otočnih sireva postoje još *Brački* i *Olibski sir*, oba punomasni tvrdi ovčji sirevi. Na području Istre proizvode se *Ćićski sir*, *Istarski sir* i *Istarski pekorino*. *Ćićski sir* i *Istarski sir* spadaju u tvrde ovčje sireve dok se *Istarski pekorino* proizvodi iz besprijekornog ovčjeg mlijeka ili mješavine ovčjeg i kravljeg mlijeka, a ubraja se u najkvalitetnije ovčje sireve. Na području Gorskog kotara proizvodi se *Grobnički sir* proizveden od ovčjeg mlijeka. Masni je, tvrdi i gusto rupičasti, većinom niskocilindričnog oblika, težine od 10 kg do 20 kg. Zanimljivost o *Grobničkom siru* je ta da je najčešće jako slan. Na području Like proizvode se *Lički škripavac*, *Tounjski sir* i *Lička basa*. *Lički škripavac* može se proizvesti od ovčjeg i od kravljeg mlijeka, a naziv je dobio po tome što škripi u ustima kad se jede. *Tounjski sir* je dimljeni sir okruglog oblika sa zlatno-smeđim površinskim slojem težine 577 g koji se nekad proizvodio iz miješanog (ovčjeg i kravljeg) mlijeka, dok se danas proizvodi samo iz kravljeg mlijeka. Sadrži najviše suhe tvari (61,10%), a najmanje proteina (22,25%). *Lička*



*basa* spada u svježije meke sireve i može se proizvesti iz miješanog ovčjeg i kravljeg mlijeka ili od punomasnog i obranog kravljeg mlijeka. Prema kemijskom sastavu sadrži 60% masti u suhoj tvari i 75% vode. U bilogorsko-podravskoj regiji nekad su se proizvodili *sir Čebričnjak* i *Nabiti sir* koji su danas gotovo nestali. *Kuhani sir* zanimljiv je po tome što se proizvodi tako da se dodaje ocat u vruće mlijeko, a *Prgice* su svježiji domaći sirevi koji se mijese s vrhnjem i soli, a često im se dodaje i mljevena paprika. Na području Zagorja, Prigorja i Bilogorsko-podravskog kraja proizvodi se *Svježi sir* kiseljenjem kravljeg mlijeka mliječno bijele do žućkaste boje, meke konzistencije i blago kiselkastog mirisa i okusa (Lukač-Havranek, 1995).

### **2.3. Proizvodnja sira**

Proces proizvodnje sira jako je kompleksan, a za proces proizvodnje sira značajan je odabir mlijeka i hlađenje mlijeka na 4°C da bi završila baktericidna faza. Nakon hlađenja, mlijeko je potrebno toplinski obraditi i dva su moguća načina za to, termizacija i pasterizacija. Termizacija se najčešće koristi za tradicionalne sireve kod kojih je bitno sačuvati izvoran okus određenih prirodnih sastojaka i može se provoditi pri 72°C bez zadržavanja, pri 70°C sa zadržavanjem 15s i pri 68°C sa zadržavanjem 40s. Postupak pasterizacije se pak koristi za uništenje svih patogenih i nepoželjnih mikroorganizama, no kako se pri povišenoj temperaturi uništavaju nepoželjni mikroorganizmi, tako se uništavaju i dobri mikroorganizmi tako da nakon pasterizacije mlijeku treba dodati bakterije mliječne kiseline. Za sireve, provode se dva tipa pasterizacije, niska i srednja pasterizacija. Niska se provodi pri minimalno 63°C kroz 30 minuta ili dulje, a srednja pasterizacija se provodi pri minimalno 72°C kroz 15s. Odnos proteina kazeina i masti u mlijeku trebao bi biti 0,7:1 i zbog toga se provodi standardizacija mlijeka, kako bi iskoristivost masti u sir bila što veća. Nakon standardizacije provodi se postupak homogenizacije što je zapravo razbijanje velikih globula masti na manje dijelove i ona se najčešće kod sireva ne provodi jer se na novonastale globule veže kazein i pogoršava svojstva grušanja mlijeka. Dodatci boje i aditiva moraju se otopiti u vodi kako bi se lakše preveli u mlijeko za sirenje, a najčešći su kalcijev klorid (CaCl<sub>2</sub>) za bolje grušanje, lizozim, lipaze za poboljšanje zrenja i anato/ $\beta$ -karoten boje. Sljedeći korak je dodavanje mljekarskih kultura i zrenje mlijeka. Mljekarske kulture su prirodne bakterije mliječne kiseline koje razgrađuju mliječni šećer i stvaraju mliječnu kiselinu, proizvode tvari arome, razgrađuju masti i proteine i sprečavaju rast nepoželjnih mikroorganizama. Sirilo je smjesa enzima koja obavlja proteolizu (jako dobro kontroliranu) na kazeinu i time mlijeko prelazi iz tekućeg u kruto agregatno stanje. Nakon

sirenja mlijeka nastaje gruš, točnije fina mreža kazeina unutar kojeg se nalazi vodena faza (sirilo) i masna faza mlijeka, a sam gruš je relativno stabilan. Slijedi oblikovanje sira u kalup, prešanje i soljenje kako bi se zaustavio proces fermentacije. Sol siru daje poseban okus i produljuje mu rok trajanja. Smjesa za soljenje mora biti zasićena otopina soli (23% soli) pH vrijednosti od 4,5 do 5,5 i sa 0,2% do 0,3% kalcija. Zrenjem sira javljaju se biokemijske promjene razgradnje složenih sastojaka u jednostavne, a na zrenje sira najviše utječu masti, voda i soli. Zadnji korak u proizvodnji sira je pakiranje, skladištenje pri temperaturi od 4°C do 8°C i otprema sira (Kalit, 2015).

Kvaliteta sira ovisi o kvaliteti i vrsti mlijeka od kojeg se sir proizvodi. Preporučeni dnevni unos sira je od 50 do 100g dnevno. Danas je poznato da su sirevi bolji ukoliko sadrže manje mliječne masti, a više proteina. Tijekom zrenja razgradi se gotovo 1/3 proteina što olakšava apsorpciju sastojaka u ljudskom tijelu. Razgradnja proteina (i ostalih sastojaka) proporcionalna je vremenu zrenja sira. Što sir dulje zrije, razgraditi će se više sastojaka, probavljivost će biti veća, a okus i miris sira intenzivniji. Tijekom zrenja također nastaju amini, kemijski spojevi koji mogu biti štetni za zdravlje jer mogu povećati ili smanjiti krvni tlak. Udio mliječne masti u siru može jako varirati, ovisno o vrsti sira, a udio masti utječe na okus i aromu. Sir je, osim mastima i proteinima, bogat i kalcijem i fosforom što smanjuje rizik od nastanka zubnog karijesa zbog povećanog lučenja sline pa sir djeluje kao pufer i povećava pH. Neka istraživanja pokazuju da sir može djelovati antikancerogeno, točnije protiv raka dojke međutim te hipoteze moraju biti još dodatno istražene i potvrđene (Božanić, 2015).

#### **2.4. Kemijski sastav sira**

Sir se od davnih dana koristi za prehranu ljudi. Primarno je to bio koncentrat mlijeka koji je imao produljeni rok trajanja, a povećani udio mliječne masti i proteina davao je našim precima znatno veću energiju. Danas je poznato da je sir bogat izvor proteina, peptida, aminokiselina, masti, masnih kiselina, vitamina i mineralnih tvari. Neki znanstvenici vjeruju da dva tripeptida (VPP=Valin-Prolin-Prolin i IPP=Izoleucin-Prolin-Prolin) smanjuju krvni tlak. Sir sadrži i esencijalne masne kiseline koje pomažu u rastu i razvoju stanica i tkiva. Iako u siru postoje i *trans* masne kiseline, nema direktne poveznice između sira i uzroka određenih bolesti. Također, neki znanstvenici vjeruju da konjugirana linolna kiselina i sfingolipidi imaju antikancerogeno djelovanje. Sir sadrži i visoku koncentraciju kalcija što pomaže u stvaranju jakih kosti i zuba te također pozitivno utječe na sniženje krvnog tlaka (Walther i sur., 2008). Osim kalcija, sir sadrži i dosta visoke udjele fosfora, a od elemenata

u tragovima sadrži jod, željezo, cink, selen i neznatno bakar. Ako se uspoređuju mlijeko i sirevi, sirevi sadrže više udjele proteina, mliječne masti i kalcija te manji udio laktoze jer se prilikom zrenja laktoza pretvara u mliječnu kiselinu (Blažić i sur., 2017). Sama nutritivna vrijednost sira ovisi o kvaliteti i tipu mlijeka koje se koristi. Sir bi trebao sadržavati više proteina i manje mliječne masti, a proteini u siru sadrže aminokiseline potrebne za rast tkiva i razvoj hormona i enzima u ljudskom tijelu. Također, sir sadrži lakše probavljive proteine od mlijeka zbog cijepanja kazeina tijekom sazrijevanja (Blažić i sur., 2017).

Danas postoji više od 1000 poznatih vrsta sireva od kojih je najosnovnija podjela na tradicionalne sireve i industrijski proizvedene sireve. Tradicionalni sirevi proizvode se iz sirovog mlijeka s prirodnim sirištem i začinima sa ili bez mliječnih kultura što im daje specifičan okus, aromu i teksturu u odnosu na industrijski proizvedene sireve. Sirevi se danas mogu koristiti kao alternativna prehrana za vegetarijance zbog velike količine proteina koje sadrže, a koji se inače nalaze u mesu. Kod sireva je značajno i to što prilikom sazrijevanja dolazi do razbijanja komponenti na manje dijelove pa dolazi do lakše apsorpcije sastojaka prilikom konzumacije sira (Blažić i sur., 2017).

Proizvodnja sira je proces koncentracije mliječnih komponenti, posebice proteina i mliječne masti koja je uz proteine jedan od najvažnijih sastojaka sira (Verdier-Metz i sur., 2001).

Najvažnije komponente u suhoj tvari mlijeka su mliječna mast, proteini, laktoza, mineralne tvari i vitamini. Mliječna mast je pretežno građena od triacilglicerola, a kvantitativno nakon njih slijede steroli najviše kolesterol) i fosfolipidi (Chow, 2008). Triacilgliceroli su građeni od slobodnih masnih kiselina i alkohola glicerola, a proces kojim nastaju zove se esterifikacija (Škevin, 2016). Općenito, masne kiseline možemo podijeliti na slobodne masne kiseline, mononezasićene masne kiseline (MUFA= monounsaturated fatty acids) i polinezasićene masne kiseline (PUFA= polyunsaturated fatty acids). Masne kiseline definirane su kao spojevi koji na jednom svom kraju sadrže metilnu skupinu ( $\text{CH}_3$ ), a na drugom kraju sadrže karboksilnu skupinu ( $\text{COOH}$ ). MUFA sadrže jednu dvostruku vezu dok PUFA sadrže dvije ili više dvostrukih (nezasićenih) veza što omogućava stvaranje *cis* izomera. Osim *cis* izomera, postoje i *trans* izomeri koji se stvaraju prilikom proizvodnje ili modifikacije masti i ulja, puno su stabilniji od *cis* izomera no pokazalo se da mogu imati loš učinak na ljudsko zdravlje (Hamm, 2013). Također, značajne su  $\omega$ -masne kiseline. Ako kao prvi ugljikov atom uzimamo ugljik s metilnog kraja lanca, ispred broja C atoma s nezasićenom vezom se nalazi oznaka  $\omega$ . Najvažnije mononezasićene  $\omega$ -masne kiseline su oleinska ( $\omega 9$ ), elaidinska ( $\omega 9$ ) i eruka ( $\omega 9$ ). Od višestrukonezasićenih masnih kiselina najvažnije i najpoznatije su linolna ( $\omega 6$ ),  $\gamma$ -linolenska ( $\omega 6$ ),  $\alpha$ -linolenska (ALA,  $\omega 3$ ),

arahidonska ( $\omega 6$ ), eikozapentaenska (EPA,  $\omega 3$ ) i dokozaheksaenska (DHA,  $\omega 3$ ).  $\omega$ -3 masne kiseline jako su dobre kod prevencije srčanih bolesti, tumora, artritisa, pomažu u razvoju kognitivnih funkcija i funkcija ponašanja, sprečavaju upale i sl. (Škevin, 2016). Zasićene masne kiseline koje se pojavljuju u mlijeku variraju duljinom od 4 do 18 ugljikovih atoma i zauzimaju od 70 do 75% ukupnih masnih kiselina u mliječnoj masti mlijeka. Kvantitativno, mlijeko sadrži najviše palmitinske masne kiseline (16:0), nakon toga slijedi miristinska masna kiselina (14:0), a nakon toga stearinska masna kiselina (18:0). Od *cis*-MUFA najviše je zastupljena oleinska masna kiselina (9*c*-18:1) koje u mlijeku ima oko 15-21% (Fox i McSweeney, 2006).

Tablica 1. Sastav masnih kiselina kozjeg, ovčjeg i kravljeg mlijeka (Markiewicz-Kęszycka i sur., 2013)

Masne kiseline (g/100g)	Kozje mlijeko	Ovčje mlijeko	Kravlje mlijeko
C4:0; maslačna	2,03 <sup>1</sup>	2,57 <sup>2</sup>	2,87 <sup>3</sup>
C6:0; kapronska	2,78 <sup>1</sup>	1,87 <sup>2</sup>	2,01 <sup>3</sup>
C8:0; kaprilna	2,92 <sup>1</sup>	1,87 <sup>2</sup>	1,39 <sup>3</sup>
C10:0; dekanska	9,59 <sup>1</sup>	6,63 <sup>2</sup>	3,03 <sup>3</sup>
C12:0; laurinska	4,52 <sup>1</sup>	3,99 <sup>2</sup>	3,64 <sup>3</sup>
C14:0; miristinska	9,83 <sup>1</sup>	10,17 <sup>2</sup>	10,92 <sup>3</sup>
C16:0; palmitinska	24,64 <sup>1</sup>	25,1 <sup>2</sup>	28,7 <sup>3</sup>
C18:0; stearinska	8,87 <sup>1</sup>	8,85 <sup>2</sup>	11,23 <sup>3</sup>
18:1 <i>cis</i> -9; oleinska	18,65 <sup>1</sup>	20,18 <sup>2</sup>	22,36 <sup>3</sup>
18:2 <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12; linolna	2,25 <sup>1</sup>	2,32 <sup>2</sup>	2,57 <sup>3</sup>
18:2 <i>cis</i> -9, <i>trans</i> -11; CLA	0,45 <sup>1</sup>	0,76 <sup>2</sup>	0,57 <sup>3</sup>
18:3 <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15; $\alpha$ -linolenska	0,77 <sup>1</sup>	0,92 <sup>2</sup>	0,5 <sup>3</sup>
ukupno n-6	1,78 <sup>4</sup>	2,97 <sup>5</sup>	2,83 <sup>6</sup>
ukupno n-3	0,44 <sup>4</sup>	1,31 <sup>5</sup>	0,56 <sup>6</sup>
SMK	68,79 <sup>4</sup>	64,23 <sup>5</sup>	68,72 <sup>6</sup>
MUFA	24,48 <sup>4</sup>	29,75 <sup>5</sup>	27,40 <sup>6</sup>
PUFA	3,70 <sup>4</sup>	4,82 <sup>5</sup>	4,05 <sup>6</sup>
n-6/n-3	5,00 <sup>4</sup>	2,31 <sup>5</sup>	6,01 <sup>6</sup>
AI	2,88 <sup>4</sup>	2,21 <sup>5</sup>	2,55 <sup>6</sup>
TI	3,17 <sup>4</sup>	2,49 <sup>5</sup>	3,22 <sup>6</sup>
ukupne masti (g/100g)	4,27 <sup>1</sup>	6,09 <sup>2</sup>	3,76 <sup>3</sup>

SMK- slobodne masne kiseline, MUFA- mononezasićene masne kiseline, PUFA- polinezasićene masne kiseline, AI- aterogeni indeks, TI- trombogeni indeks

Računato kao (39): AI= (C12:0+(4\*C14:0)+(C16:0))/(MUFA+(n-6)+(n-3));

TI=(C14:0+C16:0+C18:0)/(0,5\*MUFA+(0,5\*n-6)+(3\*n-3)+(n-3/n-6)).

<sup>1</sup>Prosječna vrijednost (Kondyli i sur., 2012; Mayer i Fiechter, 2012; Schmidely i Andrade, 2011; Strzatkowska i sur., 2009), <sup>2</sup>Prosječna vrijednost (Kondyli i sur., 2012; Mayer i Fiechter, 2012; Szumacher-Strabel i sur., 2011), <sup>3</sup>Prosječna vrijednost (Devle i sur., 2009; Moallem, 2009; O'Donnell i sur., 2010), <sup>4</sup>Prosječna vrijednost (Devle i sur., 2009; Tudisco i sur., 2010), <sup>5</sup>Prosječna vrijednost (Devle i sur., 2009; Szumacher-Strabel i sur., 2011), <sup>6</sup>Prosječna vrijednost (Butler i sur., 2011; Devle i sur., 2009; Moallem, 2009)

*Cis*-PUFA u mlijeku ima jako malo zbog reakcija hidrogenacije u jednom dijelu goveđeg želuca. Većina *cis*-PUFA su linolna kiselina i  $\alpha$ -linolenska kiselina. Te dvije masne kiseline su esencijalne masne kiseline, dakle one ne mogu biti sintetizirane u ljudskom tijelu nego se moraju unijeti u organizam hranom (Fox i McSweeney, 2006). U mliječnoj masti su također prisutne *trans*-masne kiseline koje nastaju nepotpunom hidrogenacijom, a loše su za ljudsko zdravlje jer su provedena istraživanja kod kojih je zaključeno da *trans*-masne kiseline povećavaju razinu LDL-a (Low Density Lipoprotein), a smanjuju razinu HDL-a (High Density Lipoprotein) što remeti LDL:HDL ravnotežu (Mensink i Katan, 1993). Mliječna mast se javlja prirodno u mlijeku i vrhnju te formira emulziju ulje u vodi. Mast se unutar emulzije nalazi u globulama koje su obavijene membranom. Promjer globula varira od  $<1 \mu\text{m}$  do oko  $10 \mu\text{m}$ , a najviše globula je veličine oko  $1 \mu\text{m}$  (Jensen, 2002). Ta membrana djeluje kao emulgator i stabilizira globule u emulziji smanjujući površinsku napetost između tekuće i čvrste faze. Također, membrana sprečava kemijske reakcije masti (hidroliza, oksidacija), a sadrži 48% proteina, 33% fosfolipida, 11% vode, a ostalo su druge lipidne komponente u tragovima (Rybak, 2016). Dnevni unos masti trebao bi biti 20-35% dnevnog energijskog unosa, što je lako postići mliječnom masti koja sadrži esencijalne masne kiseline te vitamine topljive u mastima (A, D, E, K). Osim vitamina topljivih u mastima, mliječna mast sadrži i vitamine B skupine topljive u vodi (B1, B2, B6, B9, B12) (Matijević, 2015). Smatra se kako mliječna mast, odnosno udio mliječne masti utječe na okus samog mlijeka (McCarthy i sur., 2017). Obzirom na udio mliječne masti, odnosno udio mliječne masti u suhoj tvari sira, sirevi se prema regulativi dijele na ekstra masne, punomasne, masne, polumasne i posne (Tablica 2.) (Pravilnik 2009; 2013).

Tablica 2. Vrste sira obzirom na udio mliječne masti u suhoj tvari sira prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sireva (Pravilnik 2009; 2013)

Vrsta sira obzirom na udio mliječne masti u suhoj tvari	Udio mliječne masti u suhoj tvari (%)
Ekstra masni	$\geq 60$
Punomasni	$\geq 45$ i $< 60$
Masni	$\geq 25$ i $< 45$
Polumasni	$\geq 10$ i $< 25$
Posni	$< 10$

Voda je jedan od glavnih sastojaka koji utječe na kvalitetu namirnica bilo tijekom skladištenja, transporta, prerade i sl. Posljedično tome, određivanje sadržaja vode i suhe tvari je jedna od najvažnijih metoda kod analize hrane. Suha tvar koja zaostaje nakon uklanjanja vode zapravo su ukupne krute tvari u nekoj namirnici. Voda je kemijski spoj građen od dvije molekule vodika i jedne molekule kisika. Može postojati u sva tri agregatna stanja. Voda je tekućina bez boje, okusa i mirisa. Iako je voda naizgled kemijski jako jednostavan spoj (H<sub>2</sub>O), ona je upravo suprotno (Nielsen, 2010). Udio vode u bezmasnoj tvari sira, jedan je od parametara prema kojem se sirevi mogu podijeliti na različite vrste (Tablica 3) (Pravilnik 2009; 2013). Udio vode utječe na sazrijevanje sira, tj. kod veće količine vode dolazi do bržih kemijskih promjena i bržeg kvarenja, između ostalog uslijed pojačane aktivnosti bakterija i enzima u vlažnom okruženju (Nielsen, 2010).

Tablica 3. Naziv sira obzirom na udio vode u bezmasnoj tvari sira prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sireva (Pravilnik 2009; 2013)

Naziv sira s obzirom na udio vode u bezmasnoj tvari sira	Udio vode u bezmasnoj tvari sira (%)
Ekstra tvrdi sir	<51
Tvrdi sir	49-56
Polutvrdi sir	54-69
Meki sir	>67
Svježi sir*	69-85

\*ne odnosi se na svježe sireve proizvedene iz vrhnja

## **2.5. Analitičke metode određivanja masti i vode/suhe tvari**

Veliki broj metoda u praktičnoj analitici masti temelji se na jednom od izrazitih zajedničkih fizikalnih svojstava masti; njihovoj netopljivosti u vodi, a topljivosti u organskim otapalima. Temeljem tog svojstva i metoda određivanja u analitici namirnica, pod pojmom masti podrazumjevaju se one tvari koje se iz namirnica mogu potpuno ekstrahirati bezvodnim eterom i koje nisu nakon jednosatnog sušenja u sušioniku hlapljive s vodenom parom. Najčešće korištena organska otapala su eter, petroleter, ekstrakcijski benzin, trikloretilen i benzen. Slobodne masti odjeljuju se neposrednom ekstrakcijom, ukupne masti ekstrakcijom nakon kiselinske hidrolize najčešće sumpornom ili klorovodičnom kiselinom, a vezane masti se računaju iz razlike ukupnih i slobodnih masti. Prije ekstrakcije masti,

potrebno je osušiti sam uzorak, odnosno iz njega ukloniti vodu jer voda kasnije utječe na pojedina ekstrakcijska svojstva. Primjerice, eter je higroskopan što znači da na sebe veže i vodu i zasićuje se njome te postaje nepovoljan za ekstrakciju. Klasičnim metodama sušenja može doći do vezanja masti čime se teže ekstrahiraju tako da liofilizacija ili vakuum sušenje predstavljaju bolje metode. Idealno otapalo za masti trebalo bi imati visoki afinitet za masti, a niski afinitet za proteine, ugljikohidrate i aminokiseline. Također, idealno otapalo za ekstrakciju trebalo bi biti lako hlapljivo, niske točke vrelišta, nezapaljivo i netoksično (i u tekućem i u plinovitom stanju), nehigroskopno i niske cijene. U praksi ne postoji jedinstvena standardna metoda za ekstrakciju masti obzirom na različite vrste prehrambenih proizvoda. Metoda po Gerber-u ubraja se u veoma rijetke metode određivanja masti u namirnicama koje se ne zasnivaju na principu ekstrakcije masti s organskim otapalima. Metoda je prvotno bila isključivo namijenjena odjeljivanju masti u mlijeku, dok se danas uz razne modifikacije i korekcijske faktore može primijeniti i na druge namirnice. Princip ove acidobutirometrijske metode se zasniva na razaranju svih sastojaka osim masti sa sumpornom kiselinom točno zadane koncentracije, u specijalnoj staklenoj mjernoj napravi "butirometru" nakon čega se provodi centrifugiranje. Sumporna kiselina razara bjelančevine i ugljikohidrate, razvija toplinu i oslobađa mast u tekućem obliku zbog razvijene topline. Nakon odjeljivanja, količina masti očita se direktno obzirom da je izlučena u graduiranom dijelu butirometra. Udio masti na taj način mjeri se volumetrijski, ali se rezultat izražava kao maseni postotak. Zbog toga se tijekom postupka koristi posebno volumetrijsko posuđe. Radi boljeg odjeljivanja na granici dviju faza, odnosno masti i vodeno kiselog hidrolizata, dodaje se malo amilnog alkohola (Marković i sur., 2017). Osim što je najčešće korištena, metoda po Gerberu je i referentna metoda za određivanje mliječne masti u mlijeku i mliječnim proizvodima (HRN ISO 2446:2009).

Profil masnih kiselina najčešće se određuje plinskom kromatografijom. 2005. godine na Sveučilištu u Madridu provedeno je istraživanje u kojem je uspoređena brza metoda analize masnih kiselina u mlijeku pomoću plinske kromatografije sa referentnom metodom. Različite masne kiseline su kao metilni esteri masnih kiselina analizirane razvijenom metodom plinske kromatografije koja je uključivala odvajanje pomoću kapilarne kolone temperaturnim programom. Kao plin nosioc korišten je helij. Rezultati određivanja masti brzom metodom pomoću plinske kromatografije i referentne metode razlikovali su se neznatno, odnosno obje metode su dale gotovo jednake rezultate, a određivanje plinskom kromatografijom provedeno je puno brže (Luna i sur., 2005).

Osim plinskom kromatografijom, brzo određivanje masnih kiselina može se provesti i fluorescentnom spektrometrijom. 2013. godine provedeno je istraživanje u kojim su znanstvenici pokušali dokazati patvorenje mliječne masti biljnim uljem obzirom na različitost u profilu masnih kiselina; mliječna mast sadrži puno kratkolančanih masnih kiselina, a biljna ulja sadrže uglavnom srednje ili dugolančane masne kiseline (Ntakatsane i sur., 2013). Za otkrivanje patvorenja, tj. određivanje biljnih ulja dodanih u mlijeko može se koristiti i NIR (Near InfraRed) metoda (Sato i sur., 1990).

Jedan od osnovnih i veoma značajnih postupaka u analitici hrane i prehrambenih proizvoda predstavlja određivanje vode. Ostatak predstavlja udio suhe tvari. Određivanje vode ima veliki značaj obzirom da ona utječe na fizikalna, kemijska i nutritivna svojstva proizvoda. Za određivanje vode u praksi postoji veliki broj metoda. Rezultati dobiveni različitim metodama u pravilu nisu identični. Uzrok je dijelom u tome što je voda u hrani različito vezana, a također i postojeće metode se primjenjuju prema različitim principima. Prije samog određivanja, tijekom pripreme uzoraka potrebno je poduzeti i mjere opreza kako bi se minimizirali nenamjerni gubici ili pak povećanja udjela vode. Potrebno je da svako izlaganje uzorka otvorenoj atmosferi bude što kraće. Zagrijavanje uzorka tijekom pripreme trebalo bi biti minimizirano. Nadprostor iznad uzorka u spremniku trebao bi biti što manji. Neophodno je kontrolirati moguće fluktuacije temperature obzirom da voda unutar uzorka može migrirati u hladniji dio. Tijekom vaganja uzoraka za analize važna je optimalna učinkovitost i brzina. U najčešće indirektno fizikalne metode određivanja vode ubrajaju se određivanje vode sušenjem, određivanje vode/suhe tvari refraktometrom (refraktometrijska metoda), određivanje vode na principu električne vodljivosti (konduktometrijska metoda), određivanje vode na principu dielektrične konstante. U skupinu direktnih metoda ubrajaju se one kod kojih se voda iz uzorka izdvaja na odgovarajući način i mjeri. Kao tipičan predstavnik ove skupine metoda izdvaja se azeotropna destilacija. Karl - Fischer-ova metoda, koja se ubraja u kemijske metode određivanja vode, smatra se najtočnijom metodom određivanja vode u svakodnevnoj analizi. Omogućuje određivanje vode u uzorcima koji nisu prikladni za zagrijavanje ili izlaganje vakuumu. Predstavlja metodu izbora u mnogim prehrambenim proizvodima koji sadrže niske udjele vode kao što su sušeno voće i povrće, bomboni, čokolada, ulja i masti, ili bilo koji proizvod s niskim udjelom vode i visokim udjelom šećera ili bjelančevina. Princip metode uključuje direktnu titraciju sadržane vode u uzorku Karl-Fischer-ovim reagensom koji predstavlja otopinu joda, sumpornog dioksida i bezvodnog metanola.



Određivanje vode sušenjem predstavlja najčešće korištenu metodu određivanja vode pri čemu se uzorak zagrijava pri zadanim uvjetima, a gubitak u masi prije i nakon sušenja omogućuje izračunavanje udjela vode u analiziranom uzorku. Metoda se zasniva na eliminaciji vode sušenjem pri povišenim temperaturama i pri normalnom ili sniženom tlaku u zračnoj sušnici pri 101-105 °C ili vakuum sušnici pri 68-72 °C. Sušenje se može provoditi do konstantne mase, odnosno do konstantnog gubitka na masi ili do prvog povećanja na masi ili pak kroz točno određeni vremenski period kod zadane temperature. Vrijeme sušenja može se kretati od nekoliko minuta do 24 sata. Uobičajena temperatura je 105 °C. Za mnogobrojne vrste prehrambenih proizvoda, odobrene su različite metode određivanja vode sušenjem od strane AOAC International (Association of Official Analytical Chemists; AOAC). Kod pripreme uzorka potrebno je voditi računa da je uzorak dobro usitnjen i homogeniziran. Količina odvage ovisi o vrsti namirnice i udjelu vode u namirnici. Kod namirnica koje sadrže puno vode (sokovi, mlijeko) i koje su nehomogene (voće, povrće, meso) koristi se postupak prethodnog sušenja. Pri tome se može koristiti vodena kupelj. Proizvodi kao što su kruh ili sjemenke mogu se tijekom postupka prethodnog sušenja pripremiti u obliku zračno suhog uzorka. Pri izračunavanju udjela vode, potrebno je voditi računa o gubitku vode tijekom oba postupka, postupka prethodnog sušenja i postupka sušenja u laboratorijskoj sušnici. Metoda nije primjenjiva kod namirnica koje su hlapljive, kod kojih dolazi do razgradnje, oksidacije. Za sušenje se najčešće koriste laboratorijske električne sušnice sa ugrađenim termoregulatorom. Metoda je jednostavna i mnoge laboratorijske sušnice omogućuju istovremenu analizu velikog broja uzoraka. Za sušenje uzoraka primjenjuju se, ovisno o vrsti namirnice, staklene, aluminijske ili platinske posudice standardnih veličina (promjer 5-8 cm, visine 1-3 cm). Sve posudice moraju biti tretirane u sušioniku prije uporabe. Pojedini uzorci teže formiranju korice ili grumena tijekom sušenja, a u svrhu kontrole te pojave može se koristiti tehnika posudica za sušenje s pijeskom. Pri tome se koristi čisti, suhi pijesak i kratki stakleni štapić. Nakon vaganja uzorka, pijesak i uzorak pomiješaju se staklenim štapićem koji se ostavlja u posudici. Pijesak onemogućuje formiranje korice na površini te omogućuje raspršivanje uzorka u posudici. Količina pijeska u funkciji je veličine uzorka. 20 do 30 g pijeska/3 g uzorka omogućuje željenu distribuciju u posudici. U pojedinim slučajevima, u navedenu svrhu može se koristiti i dijatomejska zemlja, posebno u slučaju ljepljivih uzoraka. Nakon sušenja uzorak se hladi u eksikatoru i zatim važe (Nielsen 2010; Marković i sur., 2017). Metode sušenja pomoću uređaja koji koriste infracrvene zrake ubrajaju se u brze metode određivanja vode sušenjem. Postupci su 20 do 30 puta brži od uobičajenog postupka sušenja. Mikrovalno sušenje omogućuje brzu i točnu metodu za rutinske analize uzoraka (Nielsen, 2010; Marković i sur., 2017).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Materijali**

##### **3.1.1. Uzorci**

Tijekom ovog istraživanja određen je udio mliječne masti i vode/suhe tvari u devetnaest uzoraka sira proizvedenih na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima na području Republike Hrvatske. Uzorci su za potrebe analiza usitnjeni i homogenizirani te označeni brojevima od 1 do 19.

Obzirom na navode proizvođača uzorci 1-6 su kuhani sirevi, uzorak 7 je kvargl, 8 i 9 su preveli sirevi, 10 i 11 su meki sirevi ili škripavci, 12-14 su polutvrđi sirevi, uzorci 15 i 16 su tvrdi sirevi, uzorak 17 je ekstratvrđi sir, a uzorci 18 i 19 ubrajaju se u skupinu suhih sireva.

##### **3.1.2. Laboratorijsko posuđe i uređaji**

Tijekom analitičkog određivanja mliječne masti korišteni su:

- staklena čašica, 100 mL
- tehnička vaga
- pipeta, 10 mL
- vodena kupelj
- tronožac
- stakleni štapić
- butirometar centrifuga

Tijekom analitičkog određivanja vode/suhe tvari korišteni su:

- aluminijska posudica s poklopcem
- analitička vaga tip 2615, Tehtnica, Železniki
- zračna sušnica tip ST-01/02, Instrumentaria, Zagreb
- eksikator

### **3.1.3. Reagensi**

Prilikom analitičkog određivanja mliječne masti i vode/suhe tvari korišteni su:

- kvarcni pijesak
- sumporna kiselina  $H_2SO_4$  ( $\rho=1,52$  g/mL)
- izoamilni alkohol, p.a.

## **3.2. Metode rada**

### **3.2.1. Princip određivanja mliječne masti**

Metoda po Gerberu koja se koristi za određivanje masti u uzorcima sireva bazira se na kemijskom otapanju kazeina mlijeka i membrane oko kuglica masti, na izdvajanju mliječne masti centrifugiranjem i na određivanju količine masti u posebnoj cjevčici sa skalom kod određene temperature. Kako bi se to postiglo, na mlijeko ili u ovom slučaju sir djeluje se sumpornom kiselinom, amilnim alkoholom, povišenom temperaturom i centrifugom. Zbog upotrebe kiseline metoda po Gerberu nazvana je acidobutirometrijskom metodom (Sabadoš i Rajšić, 1964).

### **3.2.2. Princip određivanja vode/suhe tvari**

Obzirom na način određivanja vode u namirnicama, postupke dijelimo na fizikalne i kemijske. Od fizikalnih indirektnih postupaka najčešće se koristi postupak određivanja vode sušenjem kod kojeg se namirnica poznate mase suši do konstantne mase u zračnoj sušnici temperature od  $101^{\circ}C$  do  $105^{\circ}C$  ili u vakuum sušnici pri temperaturi od  $68^{\circ}C$  do  $72^{\circ}C$ . Gubitak mase izračunava se kao udio vode u uzorku (Vahčić i sur., 2008).

### **3.2.3. Postupak određivanja mliječne masti**

Metoda određivanja masti po Gerberu provedena je na način da je u staklenu čašicu izvagano dva grama homogeniziranog uzorka sira na tehničkoj vagi, te dodano 10 mL sumporne kiseline (gustoće 1,52). Sadržaj je zagrijavan na laganom plamenu, miješajući sve dok uzorak u potpunosti nije razoren i otopljen. Kad je sav sadržaj u staklenoj čašici postao tekuć, sadržaj je preliven u butirometar za mlijeko, a čaša isprana sumpornom kiselinom pazeći da ukupni volumen ne prijeđe 19 mL. Nakon toga je u butirometar dodan 1 mL izoamilnog alkohola. Butirometar je začepljen i dobro promućkan, postavljen u

centrifugu na 5 minuta te je nakon toga očitana udio mliječne masti u analiziranom uzorku sira.

Račun:

$$\% \text{ mm u siru} = \frac{\text{očitana postotak masti} * 11,33}{\text{odvaga sira}} \quad [1]$$

$$\% \text{ mm u suhoj tvari} = \frac{\% \text{ mm u siru} * 100}{\text{suha tvar sira}} \quad [2]$$

### 3.2.4. Postupak određivanja vode/suhe tvari

Metoda određivanja vode/suhe tvari provedena je postupkom sušenja na način da je u predhodno osušenu aluminijsku posudicu s jednom žličicom kvarcnog pijeska izvagano na analitičkoj vagi 2 g (s točnošću  $\pm 0,0001$ ) homogeniziranog uzorka sira koji je pomiješan s kvarcnim pijeskom radi povećanja površine (što za rezultat ima brže sušenje). Posudica s uzorkom sušena je u sušioniku tri sata pri temperaturi od 105°C. Nakon tri sata, posudica je izvađena iz sušionika i stavljena u eksikator na hlađenje. Nakon što je posudica s uzorkom potpuno ohlađena na sobnu temperaturu, izvagana je te ponovo postavljena u sušionik na sušenje po sat vremena pri temperaturi od 105°C do postizanja konstantne mase. Iz dobivenih podataka izračunat je udio vode/suhe tvari:

Račun:

$$\% \text{ vode} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \quad [3]$$

gdje je:  $m_1$  = masa prazne aluminijske posudice (g)

$m_2$  = masa aluminijske posudice s uzorkom prije sušenja (g)

$m_3$  = masa aluminijske posudice s uzorkom nakon sušenja (g)

$$\% \text{ suhe tvari} = 100 - \% \text{ vode} \quad [4]$$

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Ovim istraživanjem, acidobutirometrijskom metodom po Gerberu određen je udio mliječne masti, a klasičnom metodom sušenja udio vode/suhe tvari u devetnaest (1. – 19.) uzoraka različitih sireva proizvedenih na hrvatskim obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4. Udio mliječne masti i vode/suhe tvari u uzorcima sireva (n = 19)

UZORAK	UDIO VODE (%)	UDIO SUHE TVARI (%)	UDIO MLIJEČNE MASTI (%)	UDIO MLIJEČNE MASTI U SUHOJ TVARI (%)
1	53,95	46,05	19,26	41,82
2	50,50	49,50	24,93	50,36
3	47,04	52,96	23,23	43,86
4	42,76	57,24	29,04	50,73
5	49,18	50,82	36,84	72,49
6	53,09	46,91	22,55	48,07
7	50,78	49,22	17,77	36,10
8	58,75	41,25	11,81	28,63
9	56,91	43,09	19,07	44,26
10	50,87	49,13	20,29	41,30
11	43,38	56,62	30,25	53,43
12	26,40	73,60	40,79	55,42
13	28,21	71,79	23,33	32,50
14	25,56	74,44	39,07	52,49
15	19,13	80,87	45,09	55,76
16	23,56	76,44	35,12	45,94
17	24,08	75,92	39,66	52,23
18	43,71	56,29	16,43	29,19
19	32,16	67,84	23,56	34,73
Raspon	19,13-58,75	43,09-80,87	11,81-45,09	28,63-55,76
Prosjek	41,05	58,90	27,27	45,75

Iz analitičkih podataka prikazanih u Tablici 4. vidljivo je kako se udio vode u analiziranim uzorcima različitih sireva sa obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava razlikuje i kreće u rasponu od 19,13% do 58,75%, a prosječno iznosi 41,05%.

Acidobutiometrijskom metodom po Gerberu određen je udio mliječne masti u različitim uzorcima sireva (n = 19), te je iz Tablice 4. vidljivo kako se on kreće u rasponu od 28,63% do 55,76%, a prosječno iznosi 45,75%.

Obzirom na udio mliječne masti, odnosno udio mliječne masti u suhoj tvari sira, sirevi se mogu podijeliti na različite vrste (Pravilnik 2009; 2013).

Na osnovi podataka o udjelu vode u uzorcima sireva analiziranim tijekom ovog istraživanja, izračunat je udio suhe tvari koji se u analiziranim uzorcima sireva kreće u rasponu od 43,09% do 80,87%, a prosječno iznosi 58,9%.

Dobiveni podaci o udjelu suhe tvari korišteni su za izračun udjela mliječne masti u suhoj tvari analiziranih uzoraka sireva sa obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava. Rezultati vidljivi u Tablici 4. pokazuju kako se udio mliječne masti u suhoj tvari različitih analiziranih uzoraka sireva sa hrvatskih obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava kreće u rasponu od 28,63% do 55,76%, te prosječno iznosi 45,75%. Dobiveni analitički podaci o udjelu mliječne masti u suhoj tvari sira mogu doprinijeti utvrđivanju zahtjeva kvalitete analiziranih proizvoda sa obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava.

Udio vode u bezmasnoj tvari sira također je jedan od parametara prema kojem se sirevi mogu podijeliti na različite vrste (Pravilnik 2009; 2013). Na osnovi dobivenih analitičkih podataka o udjelu vode te udjelu masti u uzorcima sireva analiziranim tijekom ovog istraživanja, moguće je izračunati i udio vode u bezmasnoj tvari sira te time također analitičkim rezultatima ovog istraživanja doprinijeti utvrđivanju zahtjeva kvalitete analiziranih proizvoda sa obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava.

Olson (1995) navodi kako postoji oko 2000 različitih vrsta sireva i time ih je jako teško svrstati u određene skupine prema određenim karakteristikama. Razlikuju se po udjelu sastojaka, po okusu, mirisu, teksturi i sl. Obzirom na udio vode, Olson navodi kako na primjer švicarski sir može sadržavati maksimalno 39% vode (Olson, 1995).

Pojedini autori klasificirali su sireve u pet skupina obzirom na sadržaj vode. Skupine su uključivale suhe sireve, ribane sireve, tvrde sireve, meke sireve i svježe sireve. Autori navode kako primjerice tvrdi sirevi trebaju sadržavati od 50% do 59,9% vode (McSweeney i sur., 2004).

Španjolski znanstvenici su 2010. godine proveli istraživanje o fizikalno-kemijskim svojstvima punomasnog, polumasnog i posnog ovčjeg sira. Zaključili su da se sirevi općenito razlikuju zbog fizikalnih i kemijskih promjena koje se javljaju tijekom zrenja, a na to prvenstveno utječe kemijski sastav mlijeka korištenog za proizvodnju sira. Nakon četrnaest dana zrenja utvrđeno je da punomasni sir sadrži 25,01% mliječne masti, polumasni sir 12,17% mliječne masti, a posni sir 4,43% mliječne masti. Udio vode nakon

četrnaest dana kod punomasnog sira iznosio je 44,12%, polumasni sir sadržavao je 50,98% vode , a posni sir 55,15% vode (Sanchez-Marcias i sur., 2010).

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju prikazanih rezultata i provedene rasprave, može se zaključiti sljedeće:

1. Udio mliječne masti u analiziranim uzorcima sireva sa obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava (n=19) kretao se u rasponu od 28,63% do 55,76%, te je prosječno iznosio 45,75%.
2. Udio vode/suhe tvari u analiziranim uzorcima sireva sa obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava (n=19) kretao se u rasponu od 19,13% do 58,75%, te je prosječno iznosio 41,05%, odnosno u rasponu od 43,09% do 80,87% uz prosječnu vrijednost od 58,9%.
3. Dobiveni analitički podaci mogu predstavljati doprinos utvrđivanju zahtjeva kvalitete (kao što je udio mliječne masti u suhoj tvari sira te udio vode u bezmasnoj tvari sira) analiziranih proizvoda.



## 6. LITERATURA

Bandara B.E.S., De Silva D.A.M., Maduwanthi B.C.H., Warunasinghe W.A.A.I. (2016) Impact of food labeling information on consumer purchasing decision: with special reference to faculty of Agricultural Sciences. *Procedia Food Science* **6**: 309-313.

Blažić M., Pavić K., Zavadlav S., Marčac N. (2017) The impact of traditional cheeses and whey on health. *Croatian Journal of Food Science and Technology* **9** (2): 198-203.

Butler G., Stergiadis S., Seal C., Eyre M., Leifert C. (2011) Fat composition of organic and conventional retail milk in northeast England. *Journal of Dairy Science* **94**: 24-36.

Chow C.K. (2008) Fatty acids in food and their health implications, 3. izd., CRC Press, str. 109-127.

Devle H., Rukke E.O., Naess-Andresen C.F., Ekeberg D. (2009) A CG-magnetic sector MS method for identification and quantification of fatty acids in ewe milk by different acquisition modes. *Journal of Separation Science* **32**: 3738-3745.

Fox P.F., McSweeney P.L.H. (2006) Advanced Dairy Chemistry, 3. izd., Springer. str. 3-19, 30-34.

Hamm W., Hamilton R.J., Calliauw G. (2013) Edible oil processing, 2. izd., Wiley-blackwell, str. 4, 16-34, 251-266.

HRN:ISO 2446:2009, Mlijeko- Određivanje udjela masti (osnovna referentna metoda)

Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu, <<https://www.hah.hr/znanstveno-misljenje-prihvatljiva-odstupanja-kod-navodenja-hranjivih-vrijednosti-hrane/>> Pristupljeno 24. lipnja 2020.

Jensen R.G. (2002) The Composition of Bovine Milk Lipids: January 1995 to December 2000. *Journal of Dairy Science* **85**: 295-350.

Journal of Dairy Science (1910), <[https://www.journalofdairyscience.org/article/S0022-0302\(40\)95576-X/abstract#%20](https://www.journalofdairyscience.org/article/S0022-0302(40)95576-X/abstract#%20)> Pristupljeno 23. kolovoza 2020.

Knežević N., Rimac Brnčić S. (2014), Označavanje hranjivih vrijednosti na deklaraciji prehrambenih proizvoda, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **9**

Kondyli E., Svarnas C., Samelis J., Katsiari M.C. (2012) Chemical composition and microbiological quality of ewe and goat milk of native Greek breeds. *Small ruminant research* **103**: 194-199.

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

Luna P., Juarez M., de la Fuente M.A. (2005) Validation of a Rapid Milk Fat Separation Method to Determine the Fatty Acid Profile by Gas Chromatography. *Journal of Dairy Science* **88**: 3377-3381.

Mayer H.K., Fiechter G. (2012) Physical and chemical characteristics of sheep and goat milk in Austria. *International Dairy Journal* **24**: 57-63.

Markiewicz- Keszycka M., Czyżak-Runowska G., Lipinska P., Wojwotski J. (2013) Fatty acid profile of milk- a review. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy* **57**: 135-139.

Marković K., Vahčić N., Hruškar M. (2017) Analitika prehrambenih proizvoda, Interna skripta Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu, Zagreb

Matijević B., Barukčić I., Božanić R., Kalit S., Lisak Jakopović K., Magdić V., Perko B., Rogelj I., Stručić D. (2015) Sirarstvo u teoriji i praksi, Veleučilište u Karlovcu, str. 11-27, 29-44, 47-57, 125-132, 179-187.

McCarthy K. S., Lopetcharat K., Drake M. A. (2017) Milk fat threshold determination and the effect of milk fat content on consumer preference for fluid milk. *Journal of Dairy Science* **100**: 1702- 1711.

McSweeney P.L.H., Ottogalli G., Fox P.F. (2004) Diversity of Cheese Varieties: An overview. U: Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, 3. izd., Elsevier.

Mensink R.P., Katan M.B. (1993) *Trans* monounsaturated fatty acids in nutrition and their impact on serum lipoprotein levels in man. *Progress in Lipid Research* **Vol. 32, No.1**: 111-122.

Moallem U. (2009) The effects of extruded flaxseed supplementation to high-yielding dairy cows on milk production and milk fatty acid composition. *Animal Feed Science and Technology* **152**: 232-242.

Nielsen, S.S.; ured. (2010) Food Analysis, Part II: Compositional Analysis of Foods, 4. izd., Springer Science+Business Media, New York, SAD, str. 85-215.

Ntakatsane M.P., Liu X.M., Zhou P. (2013) *Short communication*: Rapid detection of milk fat adulteration with vegetable oil by fluorescence spectroscopy. *Journal of Dairy Science* **96**: 2130-2136.

O'Donnell A.M., Spatny K.P., Vicini J.L., Bauman D.E. (2010) Survey of the fatty acid composition of retail milk differing in label claims based on production management practices. *Journal of Dairy Science* **93**: 1918-1925.

Olson N. F. (1995) Cheese. U: Biotechnology Second, Reed G., Nagodawithana T.W., ur., VCH Verlagsgesellschaft mbH, str. 355-381.

Pravilnik o mlijeku i mliječnim proizvodima (2009) *Narodne novine* 20 (NN 20/2009)

Pravilnik o sirevima i proizvodima od sira (2009) *Narodne novine* 20 (NN 20/2009)

Pravilnik o sirevima i proizvodima od sira (2013) *Narodne novine* 141 (NN 141/2013)

Rybak O. (2016) Milk fat in structure formation of dairy products: a review. *Ukrainian Food Journal* **5(3)**: 2012-2020.

Sabadoš D., Rajšić B. (1964) Određivanje sadržine masti u mlijeku po Gerberovoj metodi, *Mljekarstvo***14(9)**: 193-208.

Sanchez-Macias D., Fresno M., Moreno-Indias I., Castro N., Morales-delaNuez A., Alvarez S., Argüello A. (2010) Physicochemical analysis of full-fat, reduced-fat and low-fat artisan-style goat cheese. *Journal of Dairy Science* **93**: 3950-3956.

Sato T., Kawano S., Iwamoto M. (1990) Detection of Foreign Fat Adulteration of Milk Fat by Near Infrared Spectroscopic Method. *Journal of Dairy Science* **73**: 3408-3413.

Schmidely P., Andrade P.V.D. (2011) Dairy performance and milk fatty acid composition of dairy goats fed high or low concentrate diet in combination with soybeans or canola seed supplementation. *Small Ruminant Research* **99**: 135-142.

Shimakawa T., Ferguson M. (2015) Prevalence of structure function claims: 2006-2007 Food Label and Package Survey: 133-137.

Strzalkowska N., Jozwik A., Bagnicka E., Krzyzewski J., Horbanczuk K., Pybel B., Horbanczuk J.O. (2009) Chemical composition, physical traits and fatty acid profile of goat milk as related to the stage of lactation. *Animal Science Papers and Reports* **27**: 311- 320.

Szumacher-Strabel M., Cieslak A., Zmora P., Pers-Kamczyc E., Bielinska S., Stanisz M., Wojwotski J. (2011) *Camelina sativa* cake improved unsaturated fatty acids in ewe's milk. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **91**: 2031- 2037.

Škevin D. (2016) Kemija i tehnologija ulja i masti, Interna skripta Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu, Zagreb

Tudisco R., Cutrignelli M.I., Calabro S., Piccolo G., Bovera F., Guglielmelli A., Moniello G., Infascelli F. (2010) Influence of organin systems on milk fatty acid profile and CLA in goats. *Small Ruminant Research* **88**: 151-155.

Vahčić N., Hruškar M., Marković K. (2008) Analitičke metode za određivanje osnovnih sastojaka hrane, Praktikum, Interna skripta Prehrambeno-bioteknološkog fakulteta u Zagrebu, Zagreb

Verdier-Metz I., Coulon J.B., Pradel P. (2001) Relationship between milk fat and protein contents and cheese yield. *Animal Research* **50**: 365-371.

Vranešić Bender D., Krstev S. (2008) Makronutrijenti i mikronutrijenti u prehrani čovjeka. *Medicus* **17(1)**: 20-21.

Walther B., Schmid A., Sieber R., Wehrmueller K. (2008) Cheese in nutrition and health. *Dairy Science & Technology* **88**: 389-405.

Zadnja stranica završnog rada

(uključiti u konačnu verziju završnog rada u pdf formatu, kao skeniranu potpisanu stranicu)

Izjava o izvornosti

*Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.*

Rebeka Perčić

ime i prezime studenta