

# **Utjecaj mikropartikularne soli u salamuri na fizikalno-kemijska i senzorska svojstva sira tipa feta**

---

**Božić, Angela**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:913020>

*Rights / Prava:* [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-19**



prehrambeno  
biotehnološki  
fakultet

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Angela Božić**

**7401/PT**

**UTJECAJ MIKROPARTIKULARNE SOLI U SALAMURI NA  
FIZIKALNO-KEMIJSKA I SENZORSKA SVOJSTVA SIRA  
TIPA FETA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet: Kemija i tehnologija mlijeka i mlijecnih proizvoda**

**Mentor: doc.dr.sc. Katarina Lisak Jakopović**

**Zagreb, 2019.**

## **Zahvala**

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Katarini Lisak Jakopović na mentorstvu, stručnim savjetima i vođenju kroz proces izrade završnog rada.*

*Također, zahvaljujem se doc.dr.sc. Ireni Barukčić i Snježani Šimunić na stručnoj pomoći i korisnim savjetima tijekom cijelog procesa izrade završnog rada.*

*Veliko hvala Laboratoriju za tehnološke operacije i tehničaru Darjanu Pipiću te Laboratoriju za tehnologiju mesa i ribe i doc.dr.sc Nives Marušić Radovčić na ustupljenim uređajima za mjerjenje te pomoći prilikom izrade završnog rada.*

*Posebno se zahvaljujem doc.dr.sc. Maji Benković na doniranom uzorku mikropartikularne soli bez koje ovaj eksperiment ne bi bio moguć.*

*Hvala svim prijateljima koji su bili uz mene u teškim i u sretnim trenutcima mog obrazovanja, bili mi podrška i učinili moje studentske dane ljepšim.*

*I na kraju, najveću zaslugu za sve što sam postigla pripisujem svojim roditeljima i bratu, koji su bili uz mene u svim trenutcima i bili moja najveća potpora, bez njih sve ovo što sam postigla ne bi bilo moguće.*

*Veliko HVALA svima!*

## **TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**Završni rad**

**Sveučilište u Zagrebu**

**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija**

**Zavod za mlijeko i mliječne proizvode**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti**

**Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija**

### **UTJECAJ MIKROPARTIKULARNE SOLI U SALAMURI NA FIZIKALNO-KEMIJSKA I SENZORSKA SVOJSTVA SIRA TIPA FETA**

**Angela Božić, 0058210530**

#### **Sažetak:**

Natrijev klorid je neophodan za pravilno funkciranje organizma i ima ključnu ulogu u mnogim fiziološkim procesima, no prekomjeran unos natrija u organizam uzrokuje bolesti srca i krvožilnog sustava. Cilj ovog završnog rada bio je istražiti utjecaj zamjene natrijevog klorida u salamuri s 50 % manjom količinom mikropartikularnog natrijevog klorida i ispitati utjecaj na fizikalno-kemijska i senzorska svojstva tijekom zrenja sira tipa feta. Uzorci proizvedenog feta sira čuvani su u salamuri pripremljenoj s mikropartikularnim NaCl-om tijekom 28 dana. Analize tekture, kiselosti, udjela soli i otopljenih tvari te ostale fizikalno-kemijske analize, kao i mikrobiološka i senzorska analiza provedene su sedmog, četrnaestog, dvadesetprvog i dvadesetosmog dana čuvanja sira. Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti da mikropartikularna sol može poslužiti kao zamjena za klasičnu sol i to u količini do 50 % manjoj, a da pri tome fizikalno-kemijske i senzorske karakteristike proizvoda nisu značajno različite od kontrolnog uzorka čuvanog u salamuri pripremljenoj s natrijevim kloridom.

**Ključne riječi:** feta sir, natrijev klorid, mikropartikularna sol, salamura

**Rad sadrži:** **34 stranice, 9 slika, 12 tablica, 26 literurnih 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:** doc.dr.sc. Katarina Lisak Jakopović

**Pomoći pri izradi:** doc.dr.sc. Irena Barukčić, Snježana Šimunić, teh. sur., Darjan Pipić, teh.sur.

**Datum obrane:**

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Bachelor thesis**

**University of Zagreb**

**Faculty of Food Technology and Biotechnology**

**University undergraduate study Food Technology**

**Laboratory for Technology of Milk and Milk Products**

**Scientific area: Biotechnical Sciences**

**Scientific field: Food Technology**

### **INFLUENCE OF MICROPARTICULATED SALT IN BRINE ON THE PHYSICOCHEMICAL AND SENSORY PROPERTIES OF FETA CHEESE**

**Angela Božić, 0058210530**

#### **Abstract:**

Sodium chloride is vital for the proper functioning of the organism and has a key role in many physiological processes. However, excessive sodium intake causes diseases of the heart and the circulatory system. The aim of this final paper was to research the influence of replacing sodium chloride in brine with half as much of microparticulate sodium chloride and to test the influence it has on the physicochemical and sensory properties of feta cheese during maturation. The samples of the produced feta cheese were kept in brine that was salted with microparticulate NaCl over a period of 28 days. Analyses of texture, acidity, salt content, other solute content, and other physicochemical analyses, as well as microbiological and sensory analyses, were done on the 7th, 14th, 21st and 28th day of keeping the cheese. Based on the research that was carried out, one can conclude that microparticulate NaCl may serve as a replacement for sodium chloride up to 50 % without significantly changing the physicochemical and sensory properties of the product that differs little from the control sample that was in brine with a sodium chloride content of a 100 %.

**Keywords:** Feta cheese, sodium chloride, microparticulate salt, brine

**Thesis contains:** **34 pages, 9 figures, 12 tables, 26 references**

**Original in:** Croatian

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

**Mentor:** doc.dr.sc. Katarina Lisak Jakopović

**Technical support and assistance:** Irena Barukčić PhD, Assistant Professor, Snježana Šimunić, tech. assistant, Darjan Pipić, tech. assistant

**Defence date:**

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1    SIREVI I NJHOVA PODJELA.....	2
2.2    SIREVI U SALAMURI.....	3
2.3    FETA SIR.....	4
2.4    PROIZVODNJA FETA SIRA.....	4
2.5    SOLJENJE SIRA.....	5
2.6    SOL KAO UZROČNIK BOLESTI .....	7
2.7    SODA-LO® Salt Microspheres.....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	10
3.1    MATERIJALI.....	10
3.1.1    Mlijeko i dodaci pri proizvodnji sira tipa feta .....	10
3.2    METODE RADA.....	10
3.2.1 <i>Proizvodnja sira .....</i>	10
3.2.2 <i>Određivanje kiselosti .....</i>	11
3.2.3 <i>Određivanje mliječne masti u mlijeku butirometrijskom metodom po Gerberu ..</i>	12
3.2.4 <i>Određivanje količine proteina metodom po Kjeldahlu .....</i>	12
3.2.5 <i>Određivanje količine lakoze metodom po Loof-Schoorlu.....</i>	13
3.2.6 <i>Određivanje suhe tvari u mlijeku i siru .....</i>	14
3.2.7 <i>Određivanje pepela (udjela mineralnih tvari) .....</i>	15
3.2.8 <i>Određivanje električne provodnosti i ukupnih otopljenih tvari mlijeka i salamure</i>	15
3.2.9 <i>Određivanje količine soli u siru .....</i>	15
3.2.10 <i>Određivanje tvrdoće sira.....</i>	16
3.2.11 <i>Određivanje boje sira i salamure .....</i>	16
3.2.12 <i>Određivanje mikrobiološke slike mlijeka .....</i>	17
3.2.13 <i>Senzorska ocjena sira tipa Feta .....</i>	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
5. ZAKLJUČCI.....	31
6. LITERATURA.....	32

# 1.UVOD

Feta sir je meki sir bez kore, visoke kvalitete i bijele je boje, a tradicionalno se proizvodi iz ovčjeg mlijeka ili miješanjem ovčjeg i kozjeg mlijeka uz pomoć posebnih tehnologija, nakon čega se skladišti i zrije u salamuri. Jedan od glavnih koraka u proizvodnji svakog sira, pa tako i sira tipa feta, je soljenje sireva, osim sira tipa *Domiati* koji se proizvodi od slanog mlijeka ili sira tipa čedar kod kojeg se suho soli izrezana zrela sirna masa prije oblikovanja. Za soljenje sira koristi se kuhinjska sol (NaCl) koja mora biti pročišćena i ne smije sadržavati teške metale. Sol u siru utječe na kvalitetu sira, jer ima višestruku ulogu tako što utječe na tijek zrenja sira, smanjuje količinu vode u siru, utječe na oblikovanje kore te plastičnosti tijesta sira, pospješuje bubreњe proteina, djeluje selektivno na mikrofloru, sudjeluje pri stvaranju okusa i mirisa sira te utječe na njegovu trajnost. No, iako uporabom soli u proizvodnji sira postižemo određene željene karakteristike, danas je ipak u sve većem porastu trend smanjenja uporabe soli u prehrambenim proizvodima u cilju poboljšanja ljudskog zdravlja te smanjenja bolesti izazvanih visokom koncentracijom soli u hrani. Unos soli u prekomjernim količinama rizični je čimbenik za razvoj mnogih kroničnih nezaraznih bolesti kao što su: arterijska hipertenzija, cerebrovaskularne bolesti, ventrikularna hipertrofija, karcinom, kronične bubrežne bolesti, osteoporoza, urolitijaza i astma. Iz tog razloga danas se provode različita ispitivanja i analize kojima bi pronašli i odredili zamjenu NaCl-u ili pak promijenili neka svojstva NaCl-u kako bi se ta sol mogla koristiti u manjim količinama, a imala jednako ili barem približno djelovanje.

Stoga je cilj ovoga završnog rada bio ispitati utjecaj mikropartikularnog NaCl-a u salamuri na fizikalno-kemijska i senzorska svojstva sira tipa Feta. Isto tako, cilj je bio ispitati može li se klasična sol u salamuri zamijeniti s 50 % manjom količinom mikropartikularne soli, a da se navedene karakteristike sira ne promijene.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 SIREVI I NJIHOVA PODJELA

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 (Pravilnik, 2009). Sir je generalni naziv za grupu fermentiranih prehrabbenih proizvoda na bazi mlijeka, koja se proizvodi u velikoj količini i u velikom broju vrsta i oblika u cijelom svijetu. Prvenstveni cilj proizvodnje sira bio je sačuvati nutritivne vrijednosti mlijeka, no tijekom vremena sir je evoluirao u proizvod vrhunske kvalitete i epikurejskih svojstava uz bogat nutritivni sastav. Sirevi danas zauzimaju posebno mjesto u pravilnoj prehrani zbog bogatog nutritivnog sastava. Sadrže velike količine tvari neophodnih za normalno funkcioniranje organizma, kao što su: masti, kazein, kalcij, vitamini, djelomično šećer te mineralne tvari mlijeka od kojeg su sirevi proizvedeni (Lukač-Havranek, 1995).

Kvaliteta svake vrste sira ovisi, nedvojbeno, o kvaliteti mlijeka iz koje je sir napravljen, o mikrobiološkim, biokemijskim, senzorskim i mnogim drugim svojstvima (Fox i sur., 2017). Svježe mlijeko, kao takvo, je vrlo promjenjiva polazna točka za proizvodnju sira, na čiji sastav mogu utjecati razni čimbenici kao što je starost životinje, stadij laktacije, prehrana i uvjeti u kojima životinja obitava i slično. U svrhu izjednačavanja svojstava mlijeka iz kojeg se proizvodi isti sir, prvenstveno mliječne masti, provodi se standardizacija mlijeka. Proizvodnja sira obuhvaća sirenje ili grušanje 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 tijekom proizvodnje određene vrste sira. Koriste se i različite recepture, ovisno o stečenim iskustvima i mogućnostima proizvođača, raspoloživoj opremi, sirovini i slično (Tratnik i Božanić, 2012).

Različiti autori govore o različitim vrstama i velikom broju sireva, pa je prepostavka prema Scottu još iz 1981. da postoji više od 2000 vrsta sireva. Do sada se pokušalo podijeliti sireve po mnogim kriterijima, ali najprihvatljivija podjela je ipak podjela po teksturi sira što je povezano s udjelom vode u siru. S obzirom na udio vode u bezmasnoj tvari sira, konzistenciju i građu, sirevi se proizvode i stavljuju na tržište pod nazivima: ekstra tvrdi sir, tvrdi sir, polutvrđi sir, meki sir i svježi sir (tablica 1) (Pravilnik, 2009).

Tablica 1. Podjela sireva s obzirom na udio vode u bezmasnoj tvari sira (Pravilnik, 2009)

Naziv sira obzirom na udio vode u bezmasnoj tvari sira	Udio vode u bezmasnoj tvari sira (%)
<b>Ekstra tvrdi sir</b>	<51
<b>Tvrdi sir</b>	49-56
<b>Polutvrđi sir</b>	54-69
<b>Mek sir</b>	>67
<b>Svježi sir</b>	69-85

## 2.2 SIREVI U SALAMURI

Ove sireve klasificiramo obično u grupu mekih kiselo-slanih sireva. Proizvodnja ovih sireva se razvila i do danas najduže održala u krajevima u kojima se stočarstvo ekstenzivno razvijalo, i to u prvom redu gojenjem sitne stoke. Sezonske karakteristike proizvodnje mlijeka uvjetovale su potrebu prerade mlijeka u proizvode koji se dulje čuvaju, a naročito tamo gdje su otežane komunikacije, promet i trgovina. Djelovanjem soli i mlječne kiseline, tih najstarijih konzervansa, postignuta je potrebna trajnost, a ujedno su uklonjene posljedice nehigijenske proizvodnje. Potreba sprečavanja sušenja sireva u topлом periodu uvjetovala je potapanje sireva u slanu otopinu, pa se u njoj odvijalo i zrenje i čuvanje sira do potrošnje. Za potapanje mogla se upotrijebiti tada jedino raspoloživa ambalaža, glinene ili drvene posude (ćupovi, kačice). Proučavanje izvornih tehnoloških postupaka otkrilo je odlike čija je tehnologija veoma bliska tehnologiji mekih sireva, ali i odlike čija je tehnologija slična tehnologiji polutvrđih sireva (sireva za rezanje) (Taboršak, 1980). Specifična svojstva ovih sireva ostvaruju se fermentacijom mlječne kiseline, koja se odvija nekoliko dana nakon proizvodnje. Tradicionalno, sirevi u salamuri proizvodili su se od ovčjeg mlijeka, dok se danas neke vrste ovih sireva proizvode i od kozjeg te kravlјeg mlijeka, ili kombinacijom s ovčjim mlijekom (Tamime, 2006). Od svih vrsta sireva u salamuri, Feta sir zauzima najvažnije mjesto u proizvodnji, odlikuje se posebnom kvalitetom, širokom rasprostranjenosću, pa ima veliki ekonomski značaj. Trajanje zrenja sireva u salamuri ovisi o sezoni, odnosno o temperaturi skladištenja. Zimsko zrenje traje oko 25 dana, proljetno 15-20 dana, ljetno 10-15 dana (Tratnik i Božanić, 2012). Sireve koji se konzerviraju i zriju u salamuri (6-12 % NaCl), najčešće nije potrebno hladiti. Ova vrsta konzerviranja sira ima velik utjecaj na biokemijske i strukturne promjene te promjene teksture i okusa koji se javljaju tijekom zrenja sira. Ova vrsta sireva nema koru i razlikuju se po količine vode pa mogu biti meki ili polutvrđi tip sira. Tradicionalno se sirevi u salamuri rade od ovčjeg, kozjeg i bivoljeg mlijeka.

## 2.3 FETA SIR

Grčka ima dugogodišnju tradiciju u proizvodnji velikog assortimana mlijecnih proizvoda, od kojih je feta sir na vodećem položaju. Feta sir je zaštićen oznakom izvornosti, meki je sir koji se čuva i zrije u salamuri, blago užeglog okusa i mirisa, blago kiseo i slan do vrlo pikantan zbog karakteristične arume ovčjeg i kozjeg mlijeka. Glatke je i kremaste teksture koja se lako reže na kriške. Zbog svojih specifičnih senzorskih karakteristika prepoznatljiv je i konzumira se širom svijeta, a njegova godišnja proizvodnja procjenjuje se na 12 kg po stanovniku u Grčkoj. Riječ '*feta*' ima posebno značenje u Grčkom jeziku, sinonim je riječi '*šnita*' ili '*kriška*' u hrvatskom jeziku. Feta sir je bio jedan od značajnijih mlijecnih proizvoda u grčkoj prehrani još od vremena Homera. Mnogo stoljeća, Feta sir je bio poznat samo na Balkanskem području. No, u dvadesetom stoljeću, velike grčke zajednice osnovane su u mnogim zemljama, najviše u Australiji, SAD-u, Kanadi i Njemačkoj, kao posljedica migracije Grka, koji su i na tim područjima proširili svoju tradiciju konzumacije Feta sira (Tratnik i sur., 2000). Znanje o dozrijevanju sireva u salamuri nije bilo toliko razvijeno do nekoliko godina unazad. Sir u salamuri se i dalje proizvodi u malim količinama i konzumira tradicionalno na području proizvodnje, što može objasniti malu količinu podataka o toj vrsti sireva. Danas se Feta sir proizvodi isključivo iz pasteriziranog ovčjeg mlijeka ili mješavine ovčjeg i kozjeg mlijeka, u dobro opremljenim mlijecnim industrijama, primjenjujući komercijalne bakterije mlijecne kiseline kao starter kulturu. S obzirom na to da se sirevi u salamuri tradicionalno i u većini slučajeva proizvode od kozjeg i ovčjeg mlijeka, koja su zbog većeg udjela vitamina A odnosno većeg udjela kazeina bjelje boje, oni su također bjelje boje i takvi ostaju tijekom zrenja u salamuri i takvi su po tome su prepoznatljivi. Prema dostupnim statističkim podacima, Feta sir je vodeći sir u salamuri koji se proizvodi širom svijeta, a odmah iza njega slijedi Domati sir. Svi ostali sirevi u salamuri se proizvode u puno manjim količinama. Osim toga, globalna proizvodnja Feta sira 2009. godine bila je 1 000 000 tona, što čini čak 7 % ukupne globalne proizvodnje sira. Grčka je, naravno, vodeća država u proizvodnji ovog sira, a odmah nakon nje slijedi Francuska i u nešto manjim količinama ali ipak sljedeća po redu u proizvodnji Feta sira je Mađarska (M H Abd El-Salam, 2011). Osim tradicionalnog Feta sira danas se proizvodi i Feta sir obogaćen komercijalnim probioticima, s obzirom na to da se pokazao kao dobra podloga za razvoj probiotičkih kultura.

## 2.4 PROIZVODNJA FETA SIRA

Sir Feta tradicionalno se proizvodi u Grčkoj od ovčjeg mlijeka, tada se smatra najboljim, ali proizvodi se i od kozjeg mlijeka, tada je nešto tvrđi te je jačeg okusa i mirisa. Sir se tradicionalno stavlja u male kace te se rezao u kriške zbog čega je i dobio naziv Feta. Dolazi

od izvornog oblika sira koji se ne raspada nakon rezanja na kriške (Tratnik i Božanić, 2012). Industrijskom proizvodnjom, kao sirovina se koristi kravljie mlijeko koje ovisno o proizvođačkoj specifikaciji može sadržavati različite udjele mliječne masti i bezmasne suhe tvari (Šćuric, 1991). Sirovo kravljie mlijeko prvo se pasterizira na 72 °C kroz 15 sekundi, a potom homogenizira. Slijedi tipizacija na 3,05-3,15 % mliječne masti, a potom hlađenje mlijeka na temperaturu između 32 °C i 35 °C. Tako prethodno obrađenom mlijeku dodaje se mezofilna kultura bakterija mliječne kiseline te dodaci poput kalijevog/natrijevog nitrata, kalcijevog klorida, klorofila i lipaze. Osim kulture mezofilnih bakterija mliječne kiseline može se dodati i jogurtna termofilna kultura, te se u industrijskoj proizvodnji vrlo često koristi mješavina te dvije kulture. Takvo mlijeko s dodacima ostavi se da zrije kroz 30-50 minuta kako bi se pH vrijednost spustila na odgovarajuću vrijednost od 6,0-6,50. Sirenje se provodi dodatkom sirila mikrobnog podrijetla pri temperaturi od 32-34 °C, a vrijeme sirenja iznosi 30-40 minuta. Sirenje se smatra završenim kada se gruš oštros lomi i pri tome izlučuje bistru žutozelenu sirutku. Dobiveni gruš se harfom reže na kockice veličine 1-2 cm, ostavi da miruje nekoliko minuta da se otpusti dio sirutke i potom miješa 20-25 minuta. Sir se zatim prebacuje u holandsku kadu na preprešanje u trajanju od 10 minuta pri manjem tlaku (1-2,5 bar), a zatim još 10 minuta pri tlaku od 6 bara. Isprešani sir reže se na kriške od oko 1 kg te se slaže u limenke koje se nadolijevaju sa salamurom 15-16 % koncentracije soli, temperature 15°C i pH vrijednosti 4,7. Limenke se zatvaraju te sir zrije 20-30 dana , nakon čega se po potrebi reže na manje kriške, pakira i zalijeva salamurom te plasira na tržište. Uz povremenu zamjenu salamure (16 % soli) i čuvanje pri 5 °C tako proizveden feta sir može se skladištiti i do godinu dana (Kirin, 2016; Šćuric, 1991). Posljednji korak u proizvodnji Feta sira je zrenje i čuvanje sira. Prema Pravilniku o mlijeku i mliječnim proizvodima minimalno zrenje sira je 7 dana, dok na primjer u »Sireli« (Bjelovar) sir zrije 20 dana pri 15-18 °C i može se slati na tržište nakon 30 dana. Smatra se da je sir zreo nakon 45 dana. U prvom razdoblju zrenja temperatura ne smije biti niža od 15 °C da ne dođe do razvoja proteolitičkih bakterija, što, prema Peiću (1956), uvjetuje mekanu i sluzavu konzistenciju. Traje li zrenje više od 20 dana, potrebno je da temperatura prostora bude 10-15 °C. Poslije 45 dana sir se stavlja u prostor temperature ispod 10 °C. Neposredno prije slanja sira na tržište, provode se kemijske i bakteriološke analize uzorka sira svake šarže. (Šćuric , 1991).

## 2.5 SOLJENJE SIRA

Glavni cilj soljenja sira je njegovo konzerviranje, odnosno očuvanje. Sol efektivno smanjuje aktivitet vode te time stvara nepogodne uvjete za rast mikroorganizama. To se posebno odnosi na sireve koji prolaze kroz duže razdoblje dozrijevanja. Druga važna svrha soli u siru je okus

sira, pa ovisno o količini i vrsti soli u siru, okus se može kretati od izražene slanosti, kao u vrstama Pecorino i Feta, koji sadrže više od 5 % soli, do vrlo blage slanosti kao u svježim vrstama sira poput Mozzarelle ili svježeg sira, koji sadrže 0,5-1 % soli. Osim funkcije konzerviranja sira i njegovog izravnog doprinosa okusu, sol utječe i na mnoga druga važna svojstva sireva, tj. utječe na rast i metaboličku aktivnost starter i ne-starter bakterija te na interakcije hidratacije kazeina i matrice sira. Uz ove funkcionalne aspekte, sol u siru značajno doprinosi ukupnom sadržaju natrija u našoj prehrani. Smanjenje količine soli u siru, kao i u mnogim drugim namirnicama, trenutačni je trend u prehrambenoj industriji kao odgovor na negativan utjecaj prekomjernog unosa soli na zdravlje potrošača (Dusterhoff i sur., 2017). Nakon prešanja sirevi se moraju soliti, a ovisno o načinu soljenja sira, zahtjeva se različita veličina zrna soli. Za suho soljenje zrna koristi se sitnija sol, a za suho soljenje oblikovanog sira, nakon prešanja, krupnija sol. Najčešće se za soljenje tvrdih i polutvrdih sireva koristi salamura različite koncentracije, ovisno o vrsti sira ili kvaliteti sirne mase nakon prešanja. Bitna je također temperatura i određena kiselost salamure. Trajanje salamurenja sira svakako ovisi o koncentraciji soli u salamuri, o veličini i površini sira te o željenoj količini prisutne soli, tipične za određenu vrstu sira (tablica 2) (Tratnik i Božanić, 2012).

Tablica 2. Udjel soli u nekim vrstama sira (Bylund, 2003)

Vrsta sira	Udjel soli [%]	Vrsta sira	Udjel soli [%]
Zrnati svježi sir	0,25-1,0	Limburger	2,5-3,5
Ementaler	0,4-1,2	Gorgonzola	3,5-5,5
Čedar	1,75-1,95	Drugi plavi sirevi	3,5-7,0
Gouda	1,5-2,2	Sirevi tipa feta	3,5-7,0

Upijanje određene količine soli u sir ovisi u prvom redu o značajkama sirne mase, a ne samo o načinu provedbe soljenja. Sirni je gruš prošaran kapilarama (trodimenzionalna mreža proteina), ovisno o tipu sira. Mekši sirevi sadržavaju veću količinu vode, odnosno sirutke, u kapilarnom sustavu gruša, što utječe na veću propusnost soli u mekši gruš. Ako sirevi sadržavaju više masti, masne globule blokiraju kapilarnu strukturu gruša i zbog toga je propusnost soli u masnije sireve kudikamo slabija i sporija, tj. salamurenje traje duže. Na stupanj apsorpcije soli u sir bitno utječe i pH vrijednost sirne mase tijekom soljenja, Veća količina soli može biti apsorbirana pri nižoj nego višoj pH vrijednosti. Međutim soljenje sira pri pH nižoj od 5,0, konzistencija sira postaje čvrsta i lomljiva, a pri pH višoj od 5,6 elastična. Stoga je za pravilno upijanje soli u sir vrlo važno da sirevi tijekom uranjanja u salamuru imaju optimalnu pH-vrijednost. Trajanje samog salamurenja ipak najviše ovisi o vrsti sira (kvaliteti

sirne mase), tj. o tipičnoj količini soli za tu vrstu sira, o veličini i tvrdoći sira (veći, deblji, tvrdi sirevi, dulje trajanje salamurenja) te o koncentraciji soli i temperaturi salamure.

## 2.6 SOL KAO UZROČNIK BOLESTI

Natrijev klorid ili kuhinjska sol jedan je od najzastupljenijih i najvažnijih kemijskih spojeva na Zemlji. Za normalno funkcioniranje ljudskog organizma potrebno je unositi soli. Natrijev klorid ima višestruku ulogu u organizmu. Ioni natrija i klorida su najzastupljeniji ioni u izvanstaničnoj tekućini i zbog toga su temeljni sastojci koji utječu na osmolarnost i kretanje tekućine kroz staničnu membranu. Također su neophodni za normalno funkcioniranje živaca i mišića (Guyton i Hall 2006). Sol ima višestruku ulogu u prehrambenoj industriji i namirnicama kao njihov sastavni dio. Utječe na okus hrane, smanjuje okus gorkoga i čini hranu ukusnijom. Pri smanjenju količine soli u namirnicama ljudima je potrebno tri do četiri tjedana kako bi se priviknuli na manje slanu hranu. Na okus slanosti utječe i pH hrane, temperatura, dob osobe te pušenje (CTAC 2009).

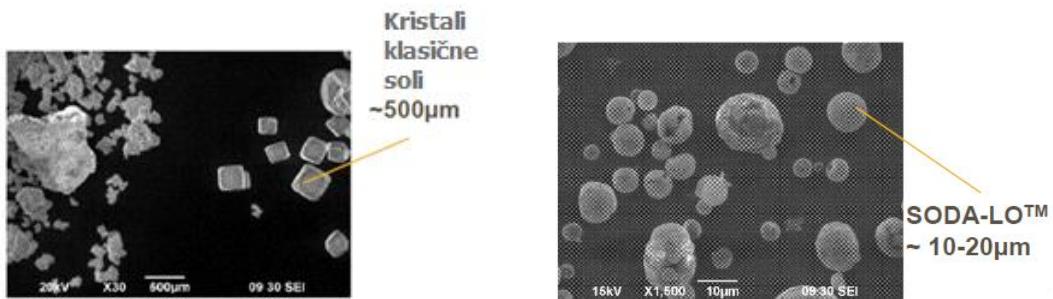
Vrlo je značajno korištenje soli za konzerviranje, tj. očuvanje i poboljšanje kvalitete i vrijednosti namirnica, osobito mesnih proizvoda. Sol smanjuje aktivnost vode u hrani i na takav način inhibira rast i razmnožavanje patogenih mikroorganizama (CTAC 2009). Koncentracija soli iznad 10 % usporava rast većine mikroorganizama, jedino halofilni mikroorganizmi preživljavaju koncentraciju soli od 15 % do 20 %. Uz natrijev klorid u konzerviranju koriste se i druge soli ili mješavine soli. Primjer je nitritna sol koja može postojati kao mješavina natrijevog klorida i natrijevog i kalijevog nitrita ili kao kombinacija natrijevog klorida i nitrita (Jelinić i sur. 2010). Svjetska zdravstvena organizacija preporučuje dnevni unos od 2 grama soli, a gotovo u svim zemljama svijeta dnevni unos soli je veći od preporučenog, u mnogim država isti premašuje količinu od 5 grama dnevno što predstavlja globalni javnozdravstveni problem prekomjernog unosa soli. Iz tog razloga, prehrambena industrijia teži smanjivanju količine soli koja se unosi i namirnice, a kao posljedica tome bio bi i manji unos soli u organizam te osiguranje zdravlja potrošača. U cijelom svijetu unos soli je prekomjeran, a glavni izvori soli u prehrani vrlo su slični u svim zemljama. U europskim državama najvažniji izvori soli su kruh, pecivo i žitarice, meso i mesni proizvodi te mlječni proizvodi, a osobito tvrdi sirevi. U Hrvatskoj su glavni izvori soli kruh i ostali pekarski proizvodi (2,82 g), sir, konzervirano povrće i druge namirnice, dodaci jelima, dehidrirane juhe i sušeno, dimljeno i prerađeno meso (Pucarin-Cvetković i sur. 2010). Unos soli u prekomjernim količinama rizični je čimbenik za razvoj mnogih kroničnih nezaraznih bolesti kao što su: arterijska hipertenzija, cerebrovaskularne bolesti, ventrikularna hipertrofija, karcinom, kronične bubrežne bolesti, osteoporozu, urolitijazu i astmu.

Djeca također unose količinu soli koja je značajno iznad preporučene. Prekomjerni unos soli u djece rizičan je čimbenik za razvoj arterijske hipertenzije, astme, osteoporoze i debljine. Smanjenje unosa soli kao preventivna mjera prepoznata je na svim razinama: nacionalnoj, europskoj i svjetskoj te se provode mnoge akcije s ciljem redukcije unosa soli. Na globalnoj razini najznačajnija akcija je *World Action on Salt and Health*, a u Hrvatskoj se provodi nacionalni program *Croatian Action on Salt and Health*. Zemlje s dugogodišnjim iskustvom provođenja nacionalnih strategija izvještavaju o visokoj učinkovitosti provedenih preventivnih mjeru sa značajnim smanjenjem unosa soli i incidencije kardiovaskularnih bolesti i njihovih komplikacija.

*World Health Organization* (WHO) preporučuje za odrasle unos soli u iznosu do 5 grama dnevno. Odraslima se smatraju sve osobe starije od 16 godina. Preporuka se odnosi na sve, uključivši osobe koje boluju od hipertenzije, normotenzivne pojedince, trudnice i dojilje, a iznimku čine pojedinci kod kojih bi spomenuti unos soli mogao zbog bolesti ili lijekova koje uzimaju, dovesti do hiponatrijeme. S preporukama treba biti pažljiv u osoba koje zahtijevaju posebnu prehranu (npr. bolesnici sa zatajenjem srca i oni koji boluju od dijabetesa tipa I) (WHO 2012).

## 2.7 SODA-LO® Salt Microspheres

U usporedbi sa standardnom soli koja je otprilike 500 $\mu\text{m}$ , mikropartikularna sol je veličine od 10-20 $\mu\text{m}$ . To su sitni, mikropartikularni kristali soli koji zbog veće površine povećavaju osjećaj slanosti, stoga manja količina mikropartikularne soli stvara isti osjećaj slanosti kao veća količina obične soli. Glavna mana koja se javlja uslijed smanjivanja veličine obične soli je sljepljivanje sitnih čestica. SODA-LO® Salt Microspheres je sol, stoga ima okus i funkcionalna svojstva soli. Mnogi drugi sastojci za smanjivanje količine natrija imaju neuobičajene okuse jer nisu sol i ne zamjenjuju funkcionalna svojstva soli. SODA-LO® ima čisti okus soli koji je prihvaćen od strane potrošača te funkcionalna svojstva soli koje prihvaćaju proizvođači. SODA-LO® Salt Microspheres je idealna za primjenu u hrani koja sadrži niski sadržaj vode, smanjen aktivitet vode i/ili visok viskozitet. SODA-LO® omogućava redukciju soli i natrija za 25-50 % u različitim prehrambenim namirnicama uz zadržavanje slanosti i funkcionalnih svojstava soli.



Slika 1. Mikroskopski prikaz standardne (lijevo) i mikropartikularne (desno) soli

Patentirana prirodna tehnologija SODA-LO® Salt Microspheres procesom rekristalizacije pretvara standardne kristale morske soli u slobodno tekuće, šuplje mikrosfere. Ove šuplje mikrosfere su mnogo manje od običnih kristala soli, a daju puni i čisti okus soli s čak do 50 % manje natrija. Prednosti SODA-LO® Salt Microspheres su čisti okus soli, nema gorčine niti stranog okusa, ima funkcionalna svojstva soli. Korištenjem ove soli moguće je smanjenje natrija za do 50 % i može se koristiti u različite svrhe. SODA-LO® se već koristi u mnogim sličnim prehrambenim proizvodima kao što su kruh, krekeri, grickalice, keksi, krušne mrvice, Čedar sir, tijesto za pizzu i drugi.

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1 MATERIJALI

### 3.1.1 Mlijeko i dodaci pri proizvodnji sira tipa feta

U svrhu ovog završnog rada, za proizvodnju sira tipa Feta, korišteno je kravje mlijeko sa zagrebačkog mljekomata. U mlijeko je dodana starter kultura (CHN-22, Danisco, Francuska) i sirilo za podsiravanje (jakost 1: 1000) prema naputku proizvođača. Prilikom proizvodnje sira tipa feta korišteni su dodaci: CaCl<sub>2</sub> i KNO<sub>3</sub>, 9 %-tna octena kiselina za snižavanje pH vrijednosti mlijeka. Za pripremu salamure korištena je destilirana voda i mikropartikularna te klasična NaCl. Sir se čuvao u salamuri 28 dana na temperaturi hladnjaka, a svakog sedmog dana su provedene analize.

## 3.2 METODE RADA

### 3.2.1 Proizvodnja sira

Za proizvodnju sira tipa Feta korišteno je sirovo mlijeko iz mljekomata koje je standardizirano na 3 % mliječne masti, zatim pasterizirano pri 72 °C/15 s. Nakon pasterizacije mlijeko je ohlađeno na 34-36 °C nakon čega je dodana starter kultura (0,5-1 %), CaCl<sub>2</sub> (10-20 g/100 L mlijeka), KNO<sub>3</sub> (0,01 %). Uslijedila je inkubacija mlijeka na 34-36 °C oko 45 minuta, a nakon toga je snižena pH vrijednosti do oko 6,0 pH jedinica octenom kiselinom. Sirenje mlijeka provedeno je sirilom (prema naputku proizvođača sirila) na temperaturi 34-36 °C, oko 30 minuta. Nakon sirenja je uslijedilo rezanje gruša na kockice veličine 1-2 cm (slika 2a) te mirovanje gruša 15 minuta. Nakon mirovanja gruš je prebačen u cjedilo (slika 2b), a nakon cijedenja je prebačen u kalupe i dodatno se cijedi na 16-18 °C tijekom 18-24 h uz okretanje kalupa. Nakon 18-24 h sir je izvađen iz kalupa, izrezan na šnité debljine oko 1,5 cm te stavljen u staklene posude i zalijevan sa salamurom.



a)

b)

Slika 2. a) Gruš izrezan na kockice b) Cijeđenje gruša preko gaze u cjedilu (vlastita fotografija)



Slika 3. Cijeđenje sira i kalupljenje sira (vlastita fotografija)



Slika 4. Sir nakon kalupljenja (vlastita fotografija)

### 3.2.2 Određivanje kiselosti

Kiselost uzorka analizirana je kao aktivna i titracijska kiselost. Aktivna kiselost određena je potenciometrijski (pH- metrom), a titracijska kiselost ( $^{\circ}\text{SH}$ ) metodom po Soxhlet-Henkelu. pH vrijednost je negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u otopini i pokazatelj je aktivne kiselosti mlijeka.

Prije samog mjerjenja pH sira, pripremljena je otopina sira, tako da je izvagano 3 g sira u tarioniku, sir je izmiješan dok nije dobivena kremasta tekstura te je otopljen u 10 mL destilirane vode. Elektroda pH-metra uronjena je u čašu s uzorkom, uzorak je lagano promiješan i vrijednost je očitana nakon što se pH-vrijednost na zaslonu ustalila. Kad je mjerjenje završeno, elektroda je isprana destiliranom vodom i uronjena u otopinu KCl-a u kojoj se čuva do sljedeće uporabe.

Titracijska kiselost uzorka određena je titracijom uzorka s 0,1 M otopinom NaOH uz indikator fenolftalein (2 %-tna otopina). Prije same titracije, pripremljena je otopina sira tako da je 5 g sira odvagano u tarioniku i miješano do kremaste tekture, zatim je dodano 100 mL destilirane vode u kojoj se uzorak sira otopio. U Erlenmeyerovu tikvicu otpipetirano je 20 mL uzorka mlijeka i dodan 1 mL 2 %-tne otopine fenolftaleina. Smjesa je promiješana i titrirana 0,1 M otopinom natrijeve lužine dok nije postignuto bijedo ružičasto obojenje otopine koje je stabilno 1 minuta.

### *3.2.3 Određivanje mlječne masti u mlijeku butirometrijskom metodom po Gerberu*

Metoda po Gerberu se temelji na kemijskom otapanju proteina mlijeka (kazeina) i zaštitne membrane globula mlječne masti sumpornom kiselinom. Radi lakšeg odvajanja mlječne masti dodan je izo-amilni alkohol koji smanjuje površinsku napetost, odnosno služi za razdvajanje masne i vodene faze. Mast je odvojena centrifugiranjem, a količina očitana na skali butirometra pri točno određenoj temperaturi (65 °C). U butirometar je otpipetirano 10 mL koncentrirane sumporne kiseline, 10 mL mlijeka i 1 mL izo-amilnog alkohola, točno navedenim redoslijedom. Nakon toga butirometar je začepljen i sadržaj je promiješan okretanjem butirometra sve dok svjetlo smeđa boja otopine nije prešla u tamno smeđu boju, što je znak završetka reakcije i mućkanja. Butirometar je zatim stavljen u centrifugalni separator temperiran na 65 °C na 5 min. Nakon centrifugiranja, očitan je udio mlječne masti na skali butirometra.

### *3.2.4 Određivanje količine proteina metodom po Kjeldahlu*

Metoda se temelji na razgradnji organskih tvari sulfatnom kiselinom u prisutnosti katalizatora na visokoj temperaturi pri čemu se oslobađaju alkalni produkti, destilaciji i titraciji oslobođenog amonijaka. Izvagano je 5 g uzorka sira na analitičkoj vagi, umotano u aluminijsku foliju i prebačeno u Kjeldahlovu kivetu. Dodane su dvije tablete katalizatora i 25 mL koncentrirane  $H_2SO_4$ , te je sve lagano miješano dok se uzorak u potpunosti nije navlažio kiselinom. Tikvice su stavljenе na nosač i na njih je montirana vakuum-kapa te je otvoren maksimalan protok vode. Sve zajedno je stavljen na blok za spaljivanje, prethodno zagrijan na 400 °C. Postupak spaljivanja zbog sigurnosnih razloga proveden je u digestoru. Prvih 10 minuta spaljivanja provedeno je uz maksimalan protok vode, nakon čega je protok vode smanjen. Spaljivanje je provođeno dok otopina nije postala bistra, bez promjene boje i bez ne izgorenih crnih komadića uzorka. Obično je dovoljno 40-60 minuta. Nakon toga tikvice su zajedno s nosačem maknute te ostavljene na hlađenju kroz najmanje 15-20 minuta. U ohlađeni uzorak zatim je dodano 80 mL destilirane vode te je kiveta postavljena na svoje mjesto u sustavu za destilaciju. U Erlenmeyerovu tikvicu dodano je 50 mL 4 % borne kiseline (uz indikator bromkrezol zeleno / metilno crvenilo) te je tikvica postavljena na podignuto postolje u destilacijskom sustavu tako da je destilacijska cjevčica uronjena u otopinu. Zatim su spuštena sigurnosna vrataša i pokrenut je destilacijski sustav, koji najprije dozira 65-70 mL 40 % NaOH u kivetu s uzorkom, a potom počinje destilacija koja traje otprilike 4 minute. Pred kraj destilacije postolje za Erlenmeyerovu tikvicu je spušteno i destilacija je nastavljena još par sekundi da se ispere cjevčica. Destilat u Erlenmeyerovoј tikvici je zelene boje što ukazuje na prisutnost amonijaka. Dobiveni destilat se titrirao s 0,1 M otopinom HCl-a do promjene zelene boje u nježno ružičastu boju. U svakoj seriji ispitivanja provodila se i slijepa proba, tako da su u kivetu stavljenе 2 tabletice katalizatora i 25 mL koncentrirane  $H_2SO_4$ . Postupak je dalje proveden na isti način kao i za uzorak. Udio dušika izračunat je prema formuli 1

$$\%N = \frac{[(U-S) \times N \times 1,4007]}{m} \quad [1]$$

gdje je  $U$  volumen HCl-a utrošen za titraciju uzorka,  $S$  je volumen HCl-a utrošena za titraciju slijepе probe,  $N$  je molaritet kiseline (na 4 decimale) i  $m$  je masa uzorka u g.

### *3.2.5 Određivanje količine lakoze metodom po Loof-Schoorlu*

Lakoza u mlijeku je određena metodom po Loof-Schoorlu. U tikvicu s brušenim grlo otpipetiran je 1 mL uzorka mlijeka. Potom je otpipetirano 24 mL Luffove otopine. Tikvica je priključena na povratno hladilo i sadržaj je kuhan uz lagano vrenje točno 10 minuta. Tada je prekinuto zagrijavanje, a tikvica je ohlađena pod mlazom vode, te je u smjesu otpipetirano 15 mL 20 %-tne otopine kalij jodida. Potom je oprezno, uz miješanje, u smjesu otpipetirano 25

mL 25 %-tne otopine sumporne kiseline. Izlučeni jod titriran je sa 0,1 mol/L Na-tiosulfatom tako dugo dok boja uzorka nije prešla u žutu, a zatim je otpipetiran 1 mL svježe pripremljene 2 %-tne otopine škroba i lagano je nastavljena titracija Na-tiosulfatom sve do prijelaza tamnopлавe u putenastu boju koja se treba zadržati nekoliko minuta. U račun je potrebno uzeti u obzir zbroj utrošenih militarata tiosulfata u obje titracije. Usporedno je napravljena slijepa proba gdje je umjesto 1 mL uzorka i 24 mL destilirane vode otpipetirano 25 mL destilirane vode, a dalje je sve rađeno na isti način kao i s uzorkom. U obzir se uzima da slijepa proba troši:

X mL 0,1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , a uzorak troši: Y mL 0,1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  te je prema formuli 2 dobiven konačan rezultat. Iz tablice se za z mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  očitaju mg lakoze u 1 mL uzorka.

$$(X-Y) \times f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = Z \text{ mL } 0,1 \text{ mol/L } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad [2]$$

### *3.2.6 Određivanje suhe tvari u mlijeku i siru*

Ukupna suha tvar mlijeka je masa koja ostane po završetku određenog postupka sušenja na konstantnoj temperaturi do konstantne mase, a izražava se kao maseni udio. Suhu tvar čine svi sastojci mlijeka osim vode i plinova. Suha tvar varira kod različitih vrsta i pasmina, ali i kod iste životinje, pa tako kravljie mlijeko sadrži oko 11-14 % suhe tvari. Metode za određivanje suhe tvari mlijeka mogu biti direktnе i indirektnе. U ovom završnom radu korištena je direktna metoda određivanja ukupne suhe tvari sušenjem u sušioniku.

Najprije je potrebno pripremiti uzorce. Uzorci mlijeka pripremljeni su tako da je uzorak mlijeka zagrijan do temperature 20-25 °C te temeljito promješan kako bi se osigurala ravnomjerna distribucija masti u cijelom uzorku. Osim pripreme uzorka, pripremljene su i posudice tako da su zagrijavane zajedno s poklopcom u sušioniku, na temperaturi održavanoj na 102 °C, barem 30 minuta. Poklopci i posudice premješteni su u eksikator te ohlađeni do sobne temperature te je uzorak odvagan s točnošću od 0,1 mg. Otpipetirano je 10 mL mlijeka, odnosno izvagano 3-5 g sira i stavljen u pripremljenu posudicu. Posudica je zagrijavana, s poklopcom pored nje, u sušioniku dva sata na konstantnoj temperaturi od 102 °C. Posudice su izvadene iz sušionika i stavljeni u eksikator da se ohlade do sobne temperature te izvagane. Ponovljen je postupak sušenja dok razlika u masi između dva uzastopna mjerjenja nije prelazila 0,5 mg te je zabilježena najniža masa. Količina suhe tvari računa se prema formuli 3

$$\frac{\text{zadnja odvaga} - \text{prazna posudica}}{\text{odvaga uzorka}} \times 100 = \% \text{ suhe tvari} \quad [3]$$

### *3.2.7 Određivanje pepela (udjela mineralnih tvari)*

U mlijeku je identificirano oko 40 različitih mineralnih tvari, a s obzirom na udio dijele se na mikroelemente i makroelemente. Mikroelemenata ima brojčano više, to su na primjer Zn, Br, Ru, Se, Al, Fe, B, Cu, F itd., ali ih je većina prisutna u tragovima. Oni imaju uglavnom fiziološku, biokemijsku i hranjivu ulogu, a potječu prvenstveno iz hrane. Makroelementi, kao što su Ca, P, Mg, Na, K, Cl, S, se u mlijeku nalaze uglavnom u obliku anorganskih ili organskih soli. Prosječan udio mineralnih tvari u mlijeku varira između 0,6 – 0,8 %.

Ižareni porculanski lončić u Mufovom peći pri temperaturi 650 °C, ohlađen je u eksikatoru, i u ohlađene lončice je izvagano 10 mL mlijeka. U mlijeko je dodana kap octene kiseline koja gruša kazein i uzorci su stavljeni u sušionik na temperaturu od 158 °C dok se sasvim nisu osušili. Osušeni uzorci još su zagrijavani na slabom plamenu dok sadržaj nije posivio. Zatim su lončići stavljeni na žarenje u Mufov u peć na temperaturu od 550 °C dok sadržaj nije pobijelio. Potom su lončići ohlađeni u eksikatoru, izvagani i ponovno žareni do konstantne mase te je izračunat postotak pepela u uzorku prema formuli 4.

$$\frac{\text{zadnja odvaga} - \text{prazan lončić}}{\text{odvaga uzorka}} \times 100 = \% \text{ pepela} \quad [4]$$

Kod određivanja pepela u siru, u porculanske lončice odvagano je 3-5 g sira bez dodatka octene kiseline. Postupak je dalje identičan kao i kod uzorka mlijeka.

### *3.2.8 Određivanje električne provodnosti i ukupnih otopljenih tvari mlijeka i salamure*

Električna vodljivost je sposobnost otopine da provodi električnu energiju. Ioni se formiraju kada se krutina, npr. sol, otopi u tekućini, formiraju se električne komponente sa suprotnim električnim nabojima. Natrijev klorid se razdvaja na  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  ione. Svi ioni prisutni u otopinama pridonose naboju kroz senzor i na taj način, mjerenu vodljivosti. Vidljivost se može koristiti kao mjera koncentracije iona prisutnih u uzorku.

Digitalni multimetar odnosno konduktometar je podešen na veličinu koja se mjeri te je u uzorku mlijeka uronjena elektroda, sadržaj je lagano se promiješan i rezultat očitan kada je brojka na zaslonu instrumenta ustaljena, nakon što je analiza završena elektroda je isprana destiliranom vodom.

### *3.2.9 Određivanje količine soli u siru*

U porculansku zdjelicu za žarenje odvagano je 2 – 3 g sira te pažljivo zagrijavano do ugljenaste sirne mase. Ohlađena zdjelica isprana je topom destiliranom vodom i filtrirana. 50 mL dobivenog filtrata titrirano je otopinom srebro-nitrata uz 1 mL indikatora kalijevog kromata do pojave boje cigle. Titracija je provođena sve dok uzorak od 50 mL nije poprimio ciglastu boju uz jednu kap srebro-nitrata, odnosno dok sva sol nije isprana. Udio soli u siru izračunat je formulom 5

$$\%NaCl = \frac{b \times 0,00585 \times 100}{a} \quad [5]$$

gdje je  $a$  je masa sira (g),  $b$  je volumen 0,1 M AgNO<sub>3</sub> utrošeni za titraciju.

### 3.2.10 Određivanje tvrdoće sira

Tvrdoća je jedna od reoloških osobina koja se može koristiti pri opisivanju mlijecnih proizvoda, a naročito sireva. Znanost o materijalu pod pojmom tvrdoća podrazumijeva otpor kojem jedno tijelo pruža prodiranju drugog tvrdog tijela. Najznačajnije molekule su proteini, koji značajno utječu na teksturu sira. Eksperimentalno je dokazano da tvrdoća sira raste s povišenjem sadržajem vlage i zrenja na niskim temperaturama. Također, neki autori navode da struktura sirnog tijesta zavisi od stupnja kiselosti, sadržaja vode i masti, ali najviše od proteina. Oni daju karakteristične promjene strukture, a ostali sastojci direktno ili indirektno djeluju na proteine, pa tako i na teksturu sira.

Tvrdoća sira određena je pomoću teksturometra koji je pomoću programa povezan s računalom. Uzorci sira pripremljeni su tako što su izrezani na jednake kockice veličine oko 2 cm<sup>3</sup>. Uzorci su komprimirani dva puta do 50 % deformacije brzinom od 1 mm s<sup>-1</sup> (vrijeme razmaka između 2 ciklusa 5 s). Rezultati su obrađeni softverom NxygenPlus, a određeni su sljedeći parametri: tvrdoća, adhezivna sila, kohezivnost, adhezivnost (Nmm), gumenost, odgođena elastičnost (mm), žvakljivost (Nmm), otpornost, lom i vlaknastost (mm).

### 3.2.11 Određivanje boje sira i salamure

Boja sira i salamure određuje se spektrofotometrijski. Spektrofotometrija je način određivanja koncentracije materijala u uzorku mjeranjem količine svjetla koju je uzorka apsorbirao. Ultraljubičasta i vidljiva apsorpcijska spektroskopija primjenjuje se za kvantitativnu ali i za kvalitativnu analizu. Temelji se na ovisnosti energije zračenja i kemijskog sastava tvari.

Spektrofotometar je povezan programom na računalo. Instrument je najprije kalibriran za analizu čvrste tvari te je uzorak stavlja na analizu u tamnu komoricu tako da svjetlost izvana ne utječe na rezultate, analiza je zatim pokrenuta klikom na računalu. Nakon toga, instrument je kalibriran za tekući uzorak, kako bi se provela analiza salamure. Uzorak salamure umetnut je u spektrofotometar, analiza je pokrenuta klikom na računalu i zabilježeni su rezultati izraženi kao vrijednosti L\*, a\*, i b\*. Obrada podataka vršena je u SpectraMagicNX programu.

### *3.2.12 Određivanje mikrobiološke slike mlijeka*

Mikroorganizmi mogu izazvati raznovrsne poteškoće u mljekarstvu ako se pojavljuju nekontrolirano, odnosno ondje gdje nisu potrebni. Stoga je osiguranje besprijeckornih higijenskih prilika u proizvodnji i preradi mlijeka temeljni preduvjet dobivanja kvalitetnih i zdravstveno ispravnih mliječnih proizvoda. Na ovo drugo obvezuju i zakonski propisi koji propisuju mikrobiološke standarde za pojedinu skupinu mliječnih proizvoda. Kod nas su oni sadržani u Pravilniku o mikrobiološkim kriterijima za hranu (2008).

Najprije je potrebno pripremiti uzorak mlijeka. Uzorak je dobro promiješan te je otpipetirano 20 mL u Erlenmeyerovu tikvicu sa staklenim zrncima. Nakon toga dodano je 180 mL fiziološke otopine te je uzorka homogeniziran mućkanjem. Tako je dobiveno osnovno razrjeđenje. Fiziološka otopina je dobivena tako da je u 1000 mL destilirane vode otopljeno 9 g natrijeva klorida, otopinu je razdijeljena u epruvete i sterilizirana u autoklavu, nakon sterilizacije čuvane su dobro zatvorene, na suhom i tamnom mjestu, do upotrebe.

Za određivanje ukupnog broja mikroorganizama u mlijeku korištena je Kochova metoda. Iz homogeniziranog uzorka mlijeka sterilnom pipetom 1 mL mlijeka prenesen je u epruvetu s 9 ml sterilne fiziološke otopine. Nastalo razrjeđenje dobro je homogenizirano, te iz epruvete u koju je dodano mlijeko uzet je, čistom sterilnom pipetom, 1 mL homogeniziranog razrjeđenja i prenesen u epruvetu s 9 mL fiziološke otopine. Postupak je ponavljan dok nije dobiven željeni broj decimalnih razrjeđenja. Pipetom je uzet 1 mL decimalnog razrjeđenja mlijeka i otpušten u Petrijevu zdjelicu. Nakon pipetiranja razrjeđenja na Petrijeve zdjelice, u svaku zdjelicu doliveno je 10-12 mL hranjivog supstrata (agara), prethodno rastopljenog u vodenoj kupelji (100 °C), te ohlađenog i držanog u vodenoj kupelji (43-45 °C). Odmah nakon dolijevanja agara zdjelice su jednolično promiješane blagim kružnim pokretima. Petrijeve zdjelice ostavljene su nekoliko minuta na vodoravnoj površini, dok nisu krute. Zdjelice su zatim stavljene u termostat na 30 °C. Rezultati su očitani tako da su Petrijeve zdjelice stavljene na brojač s povećalom. Izabrane su one zdjelice na kojima je poraslo 30 – 300 kolonija. Po završetku je izračunat broj naraslih kolonija po mL odnosno CFU po formuli 6

$$\frac{CFU}{mL} = \frac{\text{broj kolonija}}{\text{nasaden volumen}} * \text{recipročna vrijednost decimalnog razrzjeđenja} \quad [6]$$

### 3.2.13 Senzorska ocjena sira tipa Feta

Senzorsko ocjenjivanje sireva vrši se redoslijedom tako da se najprije analiziraju ekstra tvrdi sirevi, zatim polutvrdi i meki sirevi i na kraju topljeni sirevi. Termini koji određuju kvalitetu sireva su: vanjski izgled, unutarnji izgled, odnosno prerez, površina sira, boja, konzistencija i tekstura i okus. Senzorska ocjena kvalitete sira tipa Feta provodila se prema Pravilniku za ocjenjivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda. Senzorska analiza sira tipa Feta podrazumijeva ispitivanje izgleda, boje, konzistencije, prereza, mirisa i okusa. Senzorska ocjena sira tipa Feta provedena bodovanjem svake komponente, a konačna ocjena bio je zbroj ocjena svih komponenti.

Ocenjivanje uzorka sirutke provedeno je u laboratoriju pri sobnoj temperaturi, u analizi je sudjelovalo 5 analitičara. Uzorci su servirani na tanjuru i ohlađeni na sobnu temperaturu, a ocijenjen je izgled, boja, konzistencija, prerez, miris i okus. Intenzitet senzorskih svojstava izražen je ocjenama navedenim u tablici 3.

Tablica 3. Maksimalan broj bodova za ocjenu senzorskih svojstava sira tipa Feta te opis pojedinog svojstva

<b>Svojstvo i opis svojstva</b>	<b>Broj bodova</b>
<b>Izgled</b> (snježno bijeli, homogeni sir, mogućnost manjih pukotina)	2
<b>Boja</b> (porculansko, snježno bijala)	1
<b>Konzistencija</b> (mekana do polutvrda kremasta tekstura)	2
<b>Prerez</b> (homogen, moguće manje pukotine)	3
<b>Miris</b> (kisleksato mliječni, blago pikantan)	2
<b>Okus</b> (kiseli i slani okus, lagano pikantan)	10
<b>Ukupno</b>	<b>20</b>

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom završnom radu analiziran je sir tipa Feta, proizveden tako da se u salamuru , umjesto klasične kuhinjske soli, dodala mikropartikularna NaCl. Praćena su fizikalno-kemijska svojstva sira tipa Feta kako bi se utvrdile promjene i utjecaj ove soli na sir, te senzorska svojstva kako bi uvidjeli ima li razlike u okusu, mirisu, izgledu i ostalim senzorskim karakteristikama. Provođenjem analiza i praćenjem fizikalno-kemijskih i senzorskih svojstava, također je bilo potrebno utvrditi teoriju o 50 %-tnom smanjenju unosa soli u prehrambene proizvode uz dobivanje istih karakteristika proizvoda.

U tablici 4 prikazani su rezultati analiza sirovog mlijeka s mljekomata i standardiziranog pasteriziranog mlijeka. Prosječni kemijski sastav za kravlje mlijeko takav je da udio mlijecne masti iznosi 3,2-5,5 %, udio laktoze 4,6-4,9 %, udio suhe tvari 11-14 %, udio pepela 0,6-0,8 %. Iz rezultata u tablici 3 možemo vidjeti da mlijeko zadovoljava prosječan kemijski sastav za kravlje mlijeko. pH sirovog mlijeka je 6,77, a pasteriziranog 6,63 što spada u zadovoljavajuće granice kiselosti mlijeka i mlijeko se može koristiti za daljnju proizvodnju. Prema Pravilniku o mlijeku i mlijecnim proizvodima SH° sirovog mlijeka mora biti u granicama od 6,00 do 6,80 SH°, mlijeko korišteno za ovaj završni rad ima blago povećanu titracijsku kiselost. Tome može biti uzrok povećana koncentracija kiselih fosfata, citrata, kalcija i proteina u mlijeku. Jedina promjena u kemijskom sastavu koja se da uočiti je smanjenje udjela mlijecne masti, a razlog tome je standardizacije na 2,9 %. Usporedbom fizikalnih parametara sirovog i pasteriziranog mlijeka može se vidjeti da električna provodnost mlijeka raste. Električna provodnost ovisi o količini iona, odnosno o količini soli, ipak u ovom slučaju rast se može pripisati povećanoj temperaturi uzorka mlijeka prilikom očitanja mjerenja, pošto vrijednosti električne provodljivosti rastu i porastom temperature (Norberg i sur., 2004).

Tablica 4. Rezultati fizikalno-kemijskih analiza sirovog i pasteriziranog kravljeg mlijeka

Parametar	Sirovo mlijeko	Pasterizirano mlijeko
pH	6,77	6,63
SH°	6,90	7,15
Električna provodnost (ms)	2,99	3,74
TDS (g/L)	1,79	1,76
Mlijecna mast (%)	4,40	2,90
Suha tvar (%)	13,29	12,03
Laktoza (%)	4,88	5,11

<b>Udio pepela (%)</b>	0,75	0,81
------------------------	------	------

Prema Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (Pravilnik, 2017), granična dopuštena vrijednost za ukupan broj mikroorganizama u sirovom mlijeku je  $5 \text{ log CFU mL}^{-1}$ . Mikrobiološka analiza sirovog i pasteriziranog mlijeka prikazana je u tablici 5. Vidljivo je da sirovo mlijeko iz mljekomata sadrži ukupan broj mikroorganizama nešto veći od dopuštenih  $5 \text{ log CFU mL}^{-1}$ , stoga se takvo mlijeko ne smije koristiti u proizvodnji sira prije nego se provede pasterizacija. Broj enterobakterija u sirovom mlijeku je  $3,27 \text{ log CFU mL}^{-1}$  što, prema Vodiču od mikrobiološkim kriterijima, prelazi dopušten broj enterobakterija u sirovom mlijeku pa je to još jedan razlog za pasterizaciju mlijeka. Koagulaza pozitivni stafilokoki nisu pronađeni ni u sirovom ni u pasteriziranom mlijeku. Pasterizacijom mlijeka količina kvasaca i pljesni ostala je gotovo ista, jedan od mogućih razloga je taj što su pljesni i kvasci otporni na temperature pasterizacije, stoga su se zato uspjeli zadržati u mlijeku, a drugi mogući razlog je preduga inkubacija uzorka prije brojanja kolonija. Broj enterobakterija je pasterizacijom mlijeka sveden u dopuštene granice. Također, toplinskom obradom, tj. pasterizacijom, smanjio se i ukupan broj mikroorganizama, a sukladno tome osigurala se zdravstvena ispravnost mlijeka.

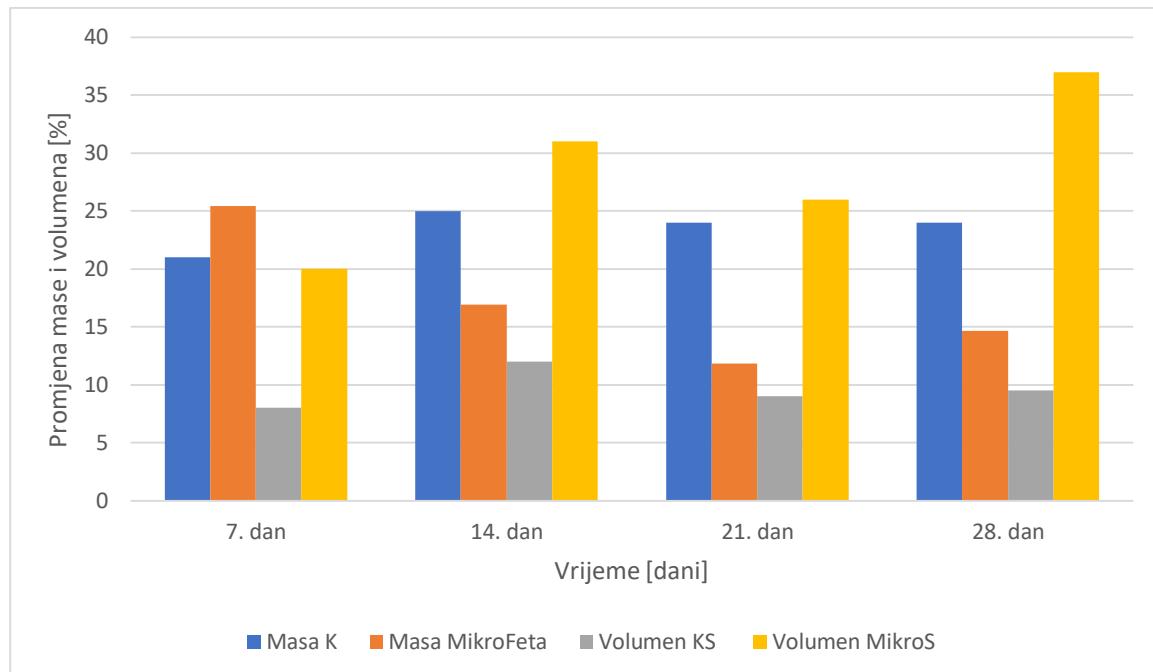
Tablica 5. Prosječne vrijednosti ( $\text{log CFU mL}^{-1}$ ) parametara mikrobioloških analiza sirovog i pasteriziranog mlijeka

	<b>Mikroorganizam</b>			
	<b>Ukupan broj</b>	<b>KIP*</b>	<b>Enterobakterije</b>	<b>KPS**</b>
<b>Sirovo mlijeko</b>	5,33	4,54	3,27	0
<b>Pasterizirano mlijeko</b>	4,11	4,71	0,12	0

\*KIP – kvasci i pljesni; \*\*KPS – Koagulaza pozitivni stafilokoki

Svaki uzorak sira je izvagan prije nego je stavljen na čuvanje u salamuru. Isto tako, izmjerен je svaki volumen salamure kojom je uzorak sira bio prelivjen. Prije početka svih analiza ponovo je vagan uzorak sira i mjerjen volumen salamure s ciljem praćenja migracije vode tijekom 28 dana čuvanja sira u salamuri na temperaturi hladnjaka. Za izračun prinosa sira uzeta je ukupna masa sira prije nego je stavljen u salamuru te ukupna masa sira nakon čuvanja u salamuri tijekom 28 dana. Prema dobivenim rezultatima prinos sira raste čuvanjem u salamuri. Prinos je veći jer je tijekom čuvanja sira voda migrirala iz salamure, tj. mjesto gdje je njena koncentracija veća, na mjesto gdje je njena koncentracija manja, tj. u siru. Promjena mase i volumena tijekom 28 dana čuvanja prikazana je slikom 5. Promjene u masi i volumenu tijekom 28 dana čuvanja sira u salamuri su dokaz migracije vode iz salamure u uzorak sira.

Usporedbom uzorka sira s mikropartikularnom NaCl i kontrolnog uzorka (100 % NaCl) može se primijetiti da prilikom salamurenja promjena u masi sira ne raste tijekom 28 dana čuvanja kao što je očekivano zbog najduljeg izloženosti salamuri, već je najveća promjena mase 7. dan.



Slika 5. Promjena mase sira (K – kontrolni uzorak feta sira, MikroFeta – feta sir iz salamure s mikropartikularnom soli) i volumena salamure (KS – kontrolna salamura, MikroS - salamura s mikropartikularnom soli) tijekom 28 dana čuvanja

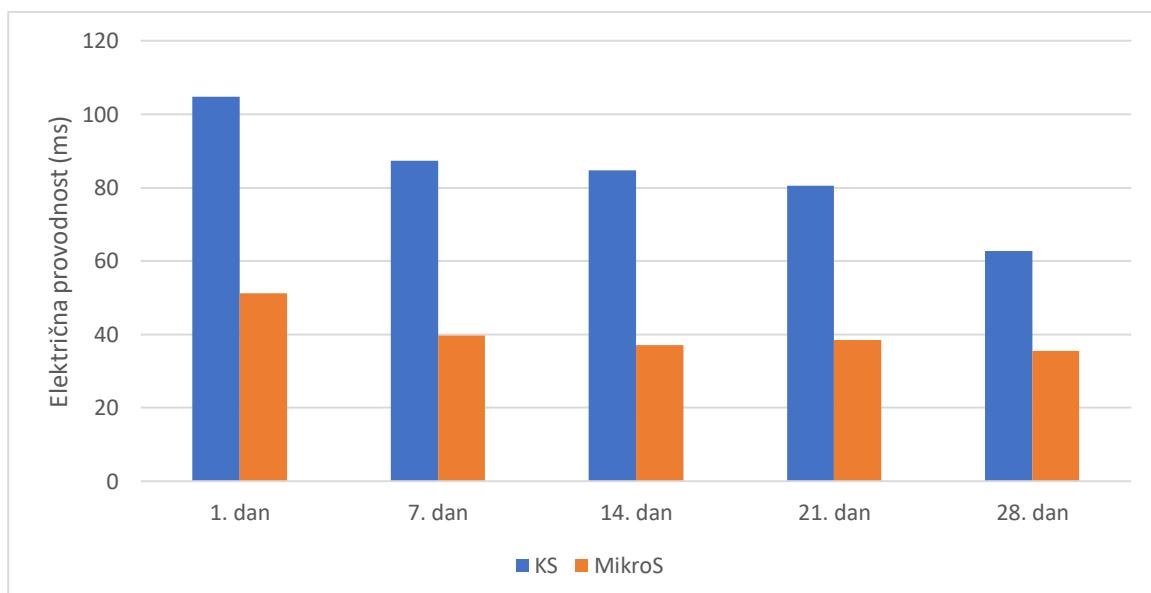
U tablici 6 prikazane su pH i SH° vrijednosti uzorka Feta sira čuvanog u salamuri s mikropartikularnom soli (MikroFeta), salamure s mikropartikularnom soli (MikroS) te kontrolnog uzorka sira (K) i kontrolne salamure (KS). Iz prikazanih rezultata može se vidjeti kako se pH vrijednosti sira ponašaju obrnuto proporcionalno, odnosno ako u siru dođe do povećanja pH, u salamuri dolazi do smanjenja vrijednosti pH. Autorice Tratnik i Božanić (2012) tvrde da pH salamure ovisi o udjelu soli, budući da se vodikovi ioni u salamuri zamjenjuju natrijevim ionima iz soli. Što je veća količina natrijevih iona, to će pH vrijednost salamure biti niža. Prema tome, može se zaključiti da migracijom soli iz salamure u sir i obrnuto, mijenjaju se pH vrijednosti sira i salamure. Ako se količina soli u salamuri smanji, uslijed migracije u sir, pH vrijednost salamure će se povećati, no ako sol migrira nazad iz sira u salamuru, pH salamure se smanjuje. pH vrijednost sira u kontrolnoj salamuri (100 % NaCl) raste što je dulji period čuvanja sira, dok kod uzorka sira s mikropartikularnom NaCl nije zabilježen linearan rast pH vrijednosti kao što je to slučaj kod kontrolnog uzorka, već dolazi do neravnomjernog rasta pH vrijednosti koja na početku pada te se vraća na početnu vrijednost.

Tablica 6. Kislost (pH i SH°) sira i salamure tijekom 28 dana čuvanja

		<b>1. dan</b>	<b>7. dan</b>	<b>14. dan</b>	<b>21. dan</b>	<b>28. dan</b>
<b>KS<sup>1</sup></b>	<b>pH</b>	4,7	4,77	4,88	4,91	4,99
<b>MikroS<sup>2</sup></b>	<b>pH</b>	4,7	5,03	5,10	5,05	5,01
<b>K<sup>3</sup></b>	<b>pH</b>	4,85	4,87	5,00	5,13	5,23
	<b>SH°</b>	83,2	46,5	34,8	30,0	35,9
<b>MikroFeta<sup>4</sup></b>	<b>pH</b>	4,85	4,85	4,62	4,82	4,89
	<b>SH°</b>	83,2	60,8	69,6	57,6	68,8

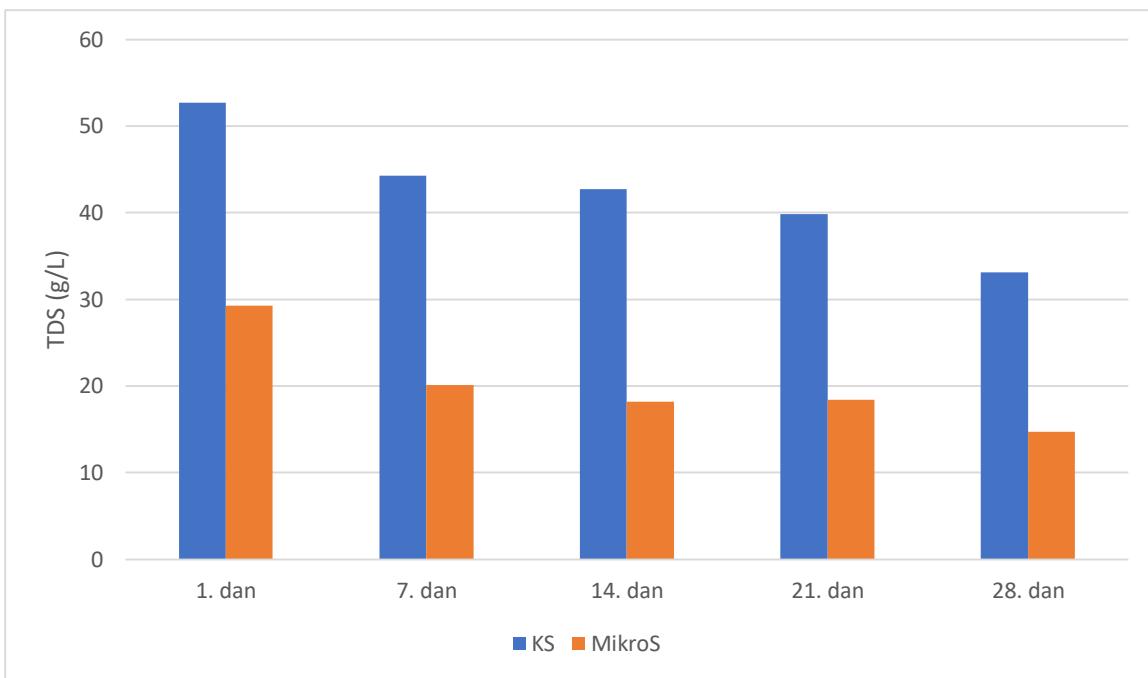
<sup>1</sup>KS – kontrolna salamura; <sup>2</sup>MikroS – salamura s mikropartikularnom soli; <sup>3</sup>K – kontrolni uzorak sira tipa feta; <sup>4</sup>MikroFeta – feta sir iz salamure s mikropartikularnom soli

Električna provodnost salamure mijenjat će se ovisno o njezinu sastavu. Iz toga slijedi, što je više otopljenih tvari u salamuri, tj. što je manja količina soli to je i manja električna provodnost, što se može vidjeti na slici 6 na kojoj su prikazane vrijednosti električne provodnosti (mS) kontrolne salamure i salamure koja sadrži mikropartikularnu sol. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da električna provodnost salamure opada duljim vremenom čuvanja.



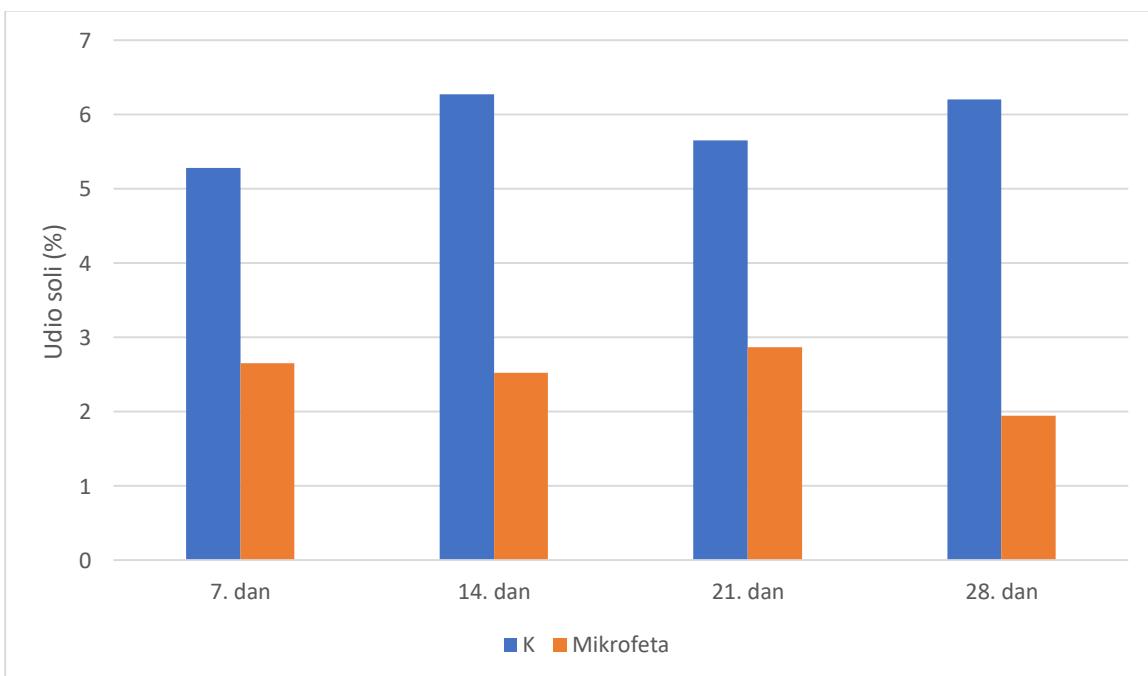
Slika 6. Električna provodnost kontrolne salamure (KS) i salamure pripremljene s mikropartikularnom soli (MikroS) tijekom 28 dana čuvanja.

Ukupne otopljene tvari (TDS) u salamuri, prikazane na slici 7, proporcionalne su vrijednostima električne provodnosti. Što je manja količina otopljenih tvari u salamuri, manja je i električna provodnost. Količina ukupno otopljenih tvari, kao i električna provodnost, se smanjuje tijekom duljeg čuvanja.



Slika 7. Ukupno otopljene tvari u kontrolnoj salamuri (KS) i salamuri s mikropartikularnom soli (MikroS) tijekom 28 dana čuvanja

Slika 8 prikazuje promjene udjela soli kod uzorka MikroFete i kod kontrolnog uzorka tijekom 28 dana čuvanja. Kod kontrolnog uzorka količina soli tijekom vremena se povećava, dok je kod uzorka MikroFete stanje obrnuto, odnosno dolazi do pada količine soli. Iz rezultata je vidljivo da smanjenjem soli u salamuri na 50 % manju količinu i konačan udio soli u siru nakon 28 dana čuvanja je manji za oko 50 %.



Slika 8. Udio soli (%) u kontrolnom uzorku (K) i uzorku s mikropartikularnom soli (MikroFeta) tijekom 28 dana čuvanja.

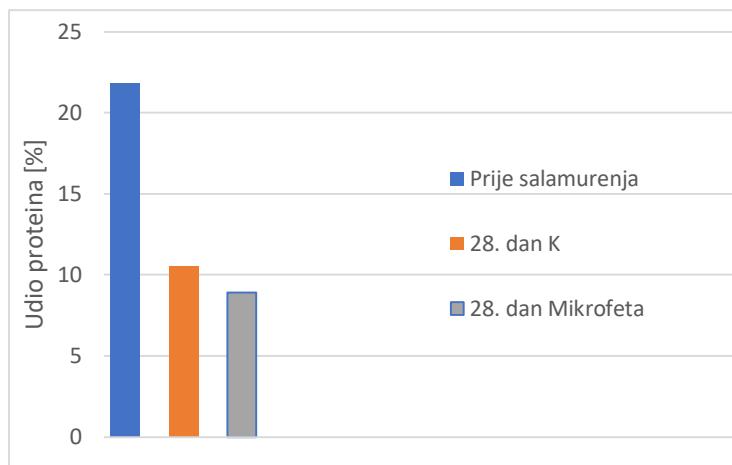
U tablici 7 prikazani su rezultati analize udjela suhe tvari i pepela u uzorku sira nakon 7 i 28 dana čuvanja u salamuri s mikropartikularnom NaCl, te udio suhe tvari i pepela u uzorku sira čuvanog u kontrolnoj salamuri.

Duljim čuvanjem udio suhe tvari u kontrolnom uzorku se smanjio u odnosu na 7. dan čuvanja, dok se udio pepela duljim čuvanjem povećao u odnosu na 7. dan čuvanja. Smanjenje udjela suhe tvari možemo pripisati hidrataciji proteina prilikom zamjene Ca<sup>+</sup> iona u para kazeinu s Na<sup>+</sup> ionima. Što je veći udio NaCl-a, dolazi do veće hidratacije i smanjenja udjela suhe tvari u siru (Guinee i sur., 2007; Drgalić i sur., 2002). Iste promjene u udjelu pepela i suhe tvari pratile su i uzorak Mikrofete. Smanjenje udjela suhe tvari i povećanje udjela pepela u siru osim o koncentraciji soli u salamuri može ovisiti i o temperaturi salamure, te pH vrijednosti (McMahon i sur., 2009).

Tablica 7. Udio suhe tvari (%) i pepela (%) u siru (K - kontrolni uzorak, MikroFeta - salamura s mikropartikularnom soli) nakon 7. i 28. dana čuvanja

		<b>Udio suhe tvari (%)</b>	<b>Udio pepela (%)</b>
<b>K</b>	<b>7. dan</b>	42,73	1,91
	<b>28. dan</b>	34,19	5,99
<b>MikroFeta</b>	<b>7. dan</b>	39,07	2,83
	<b>28. dan</b>	35,59	3,58

Slika 9 prikazuje udio proteina koji su određeni u siru prije salamurenja te nakon 28. dana čuvanja u kontrolnom uzorku (K) uzorku sira s mikropartikularnom soli (MikroFeta). Kod oba uzorka sira udio proteina se nakon 28 dana značajno smanjuje, što je posljedica zrenja sira prilikom kojeg dolazi do biokemijskih procesa koji obuhvaćaju glikolizu, proteolizu, lipolizu te brojnih sekundarnih transformacija nastalih produkata razgradnje (aminokiselina, masnih kiselina). Prilikom sekundarnih transformacija koje se javljaju tijekom duljeg čuvanja sira dolazi do formiranja konačnog okusa i mirisa (arome) sira (Tratnik i Božanić, 2012).



Slika 9. Udio proteina (%) u siru prije salamurenja te u kontrolnom uzorku sira (K) i uzorku sira iz salamure s mikropartikularnom soli (MikroFeta) nakon 28 dana

Rezultati mikrobiološke analize (broj kvasaca i plijesni, koagulaza pozitivni stafilococi i enterobakterije) sira i kontrolnog uzorka sira tijekom 28 dana čuvanja prikazani su u tablici 8. Iz rezultata u tablici vidljivo je da se u uzorku feta sira te u kontrolnom uzorku nalazi povećan broj kvasaca i plijesni. Povećani broj kvasaca i plijesni u uzorku sira može biti rezultat previsoke temperature inkubacije uzoraka uzetih za mikrobiološku analizu ili rezultat kontaminacije prilikom proizvodnje i rukovanja sa sirom. Enterobakterije su kod kontrolnog uzorka sira unutar dopuštenih granica propisanih Pravilnikom o mikrobiološkim kriterijima za hranu (2008). Tijekom 28 dana čuvanja, uzorak sira nije sadržavao niti jednu enterobakteriju. 28. dana pojavili su se koagulaza pozitivni stafilococi, ali u zadovoljavajućim granicama s obzirom na to da Vodič o mikrobiološkim kriterijima nalaže da je maksimalan broj koagulaza pozitivnih stafilocoka  $2 \log \text{CFU mL}^{-1}$ .

Tablica 8. Prosječne vrijednosti ( $\log \text{CFU mL}^{-1}$ ) parametara mikrobioloških analiza sira iz salamure s mikropartikularnom soli (MikroFeta) i kontrolnog uzorka (K) tijekom 28 dana čuvanja

		<b>Enterobakterije</b>	<b>KPS</b>	<b>KIP</b>
<b>K</b>	<b>7. dan</b>	1,38	0	6,74
	<b>14. dan</b>	1,50	0	4,97
	<b>21. dan</b>	1,19	0	6,55
	<b>28. dan</b>	1,17	0	5,89
	<b>Prosječna vrijednost</b>	1,36	0	5,29
<b>MikroFeta</b>	<b>7. dan</b>	0	0	7,92
	<b>14. dan</b>	0	0	nebrojivo

	<b>21. dan</b>	0	0	8,42
	<b>28. dan</b>	0	2,8	4,30
	<b>Prosječna vrijednost</b>	0	0,7	6,88

Tablica 9 prikazuje rezultate tvrdoće, adhezivnosti, kohezivnosti, gumenosti, žvakljivosti, otpornosti, loma i vlaknastosti uzorka sira u kontrolnoj salamuri i u salamuri s mikropartikularnim natrijevim kloridom. Sva ispitivanja provedena su na teksturometru, a provedena su tijekom 28 dana čuvanja.

Tvrdoća kontrolnog uzorka sira se smanjuje tijekom 28 dana čuvanja u salamuri, dok se kod uzorka sira u salamuri s mikropartikularnom NaCl iz rezultata vidi da se tvrdoća sira povećava tijekom 28 dana. Povećanje tvrdoće sira primijećeno je i pri senzorskoj analizi, zbog čega je sir dobio nešto manju ocjenu za konzistenciju koja nakon nekog vremena više nije u potpunosti kremasta. Sol utječe ne reološka svojstva sira povećanjem agregacije ili hidratacije kazeina, što uzrokuje povećanje tvrdoće i krhkosti sira s povećanjem koncentracije natrijeva klorida (Guinee i Fox, 2004; Pastorino, Hansen i McMahon, 2003). Iako je za ispitivanje korištena 50 % manja količina soli, rezultati tvrdoće upućuju na to da se u siru nalazi veća koncentracija natrijevog klorida, s obzirom na to da se tvrdoća tijekom čuvanja povećava. To proizlazi iz puno veće površine mikropartikularne soli koja ujedno ima drugačiji utjecaj na teksturu od klasičnog natrijeva klorida.

Kohezivnost, odnosno sila koja drži sve molekule na okupu, u uzorku sira ne varira previše tijekom 28 dana čuvanja, ali je vidljivo da je veća od kohezivnosti kontrolnog uzorka. Adhezivnost, odnosno privlačna interakcija između površina dvaju tijela koja se međusobno dodiruju, u ovom slučaju sila između dodirne površine sonde uređaja i sira, se kod uzorka sira nakon nekog vremena gotovo udvostručava, dok je kod kontrolnog uzorka tijekom 28 dana čuvanja gotovo jednake vrijednosti.

Gumenost odnosno energija potrebna za dezintegraciju krute i polukrute hrane do mjere pri kojoj je pogodna za gutanje, se nakon određenog vremena čuvanja povećava u uzorku sira salamurenog u otopini mikropartikularnog natrijeva klorida, dok se u kontrolnom uzorku tijekom 28 dana čuvanja gumenost smanjuje.

Žvakljivost je svojstvo koje sadrže prehrambeni proizvodi uslijed postojane i elastične otpornosti hrane. Uzorak sira s vremenom povećava svojstvo žvakljivosti i ima puno veće vrijednosti u usporedbi s kontrolnim uzorkom sira kod kojeg se žvakljivost tijekom vremena smanjuje.

Rezultati loma uzorka sira pokazuju da se lom povećava do 21. dana, a prilikom zadnje analize naglo pada.

Vlaknastost u siru ovisi o vezama kazein-kazein koje se mogu lako narušiti, ali se također lako reformiraju na različitim mjestima u mreži kazeina. Rezultati pokazuju da je vlaknastost sira u salamuri s mikropartikularnim natrijevim kloridom gotovo upola manja u usporedbi s vlaknastosti kontrolnog uzorka.

Analizama na teksturometru dobiveni su rezultati obrnuto proporcionalni onima za kontrolni uzorak, iz čega se može zaključiti da mikropartikularnu sol u 50 % manjoj količini od klasične soli, značajno drugačije djeluje na sir tipa Feta.

Tablica 9. Tekstura kontrolnog uzorka (K) i uzorka sira iz salamure s mikropartikularnom soli (MikroFeta) tijekom 28 dana

	K				MikroFeta			
	7. dan	14. dan	21. dan	28. dan	7. dan	14. dan	21. dan	28. dan
<b>Tvrdoća (N)</b>	10,35	10,441	11,090	23,743	21,945	8,18	8,64	5,21
<b>Adhezivna sila (N)</b>	-0,15	-0,184	-0,506	-0,307	-0,461	-0,11	-0,16	-0,13
<b>Kohezivnost</b>	0,28	0,331	0,299	0,346	0,317	0,24	0,25	0,22
<b>Adhezivnost (Nmm)</b>	0,51	0,634	0,593	1,008	1,035	0,44	0,53	0,46
<b>Gumenost (N)</b>	3,00	3,452	3,312	8,216	6,963	1,98	2,14	1,17
<b>Odgodjena elastičnost (mm)</b>	-3,01	-2,608	-3,891	-1,719	-1,754	-3,70	-0,99	-5,69
<b>Žvakljivost (Nmm)</b>	15,92	13,296	8,161	39,344	32,369	7,89	10,73	3,00
<b>Otpornost</b>	0,27	0,288	0,199	0,286	0,265	0,24	0,38	0,18
<b>Lom (N)</b>	10,05	8,916	9,748	19,645	6,955	7,37	8,46	4,58
<b>Vlaknastost (mm)</b>	8,04	4,352	2,910	4,320	4,819	7,43	5,61	8,69

Rezultati kolorimetrijske analize boje kontrolnog uzorka i salamure prikazani su u tablici 10. Vrijednosti L\* predstavlja svjetlinu uzorka ( $L^*= 100$ , potpuno bijelo). Parametar a\* označava raspon boja, ako je a\* vrijednost negativna prevladava zelena boja, a ako je vrijednost pozitivna u uzorku prevladava crvena boja. Isto tako, parametar b\* označava raspon boja, ako je vrijednost negativna u uzorku prevladava plava boja, dok ako je vrijednost pozitivna u uzorku prevladava žuta boja.

Promatranjem rezultata L\* vrijednosti, vidljivo je da je salamura najsvjetlijia nakon 7. dana nakon čega se svjetlina salamure smanjuje i ponovo raste nakon dulje čuvanja. Najmanje smanjenje parametra L\* zabilježeno je kod kontrolnog uzorka, što govori da je on najsvjetlijiji.

Tijekom 28 dana svaka spektrofotometrijska analiza salamure dala je pozitivnu a\* vrijednost što znači da u uzorcima salamure prevladava crvena boja. Tijekom 28 dana intenzitet crvene boje se u salamuri povećava. No, promatrajući parametar a\* za kontrolnu salamuru, vidi se kako kontrolni uzorak teži više zelenoj boji.

Sve analize pokazale su pozitivnu b\* vrijednost što znači da u uzorcima salamure prevladava žuta boja. Parametar b\* se u uzorcima tijekom 28 dana povećava, uz odstupanja u mjerenu 21. dana. Rezultati parametra b\* za kontrolnu salamuru imaju najmanje vrijednosti. Može se zaključiti da je kontrolna salamura znatno bjelija i svjetlijia od salamure s mikropartikularnom NaCl.

Tablica 10. L\*, a\* i b\* vrijednosti za kontrolni uzorak salamure (KS) i uzorke salamure s mikropartikularnom soli (MikroS)

		<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>KS</b>	<b>1. dan</b>	99,84	0,03	0,08
	<b>7. dan</b>	96,77	-0,31	3,77
	<b>14. dan</b>	91,94	-0,12	4,93
	<b>21. dan</b>	92,64	-0,24	5,94
	<b>28. dan</b>	92,36	-0,12	6,33
<b>MikroS</b>	<b>7. dan</b>	66,64	1,63	9,01
	<b>14. dan</b>	48,63	0,14	9,53
	<b>21. dan</b>	58,83	1,69	8,85
	<b>28. dan</b>	66,04	2,64	11,8

Rezultati kolorimetrijske analize boje uzorka sira i kontrolnog uzorka sira prikazani su u tablici 11. Iz rezultata parametra L\* vidljivo je da se uzorak sira tijekom 28 dana čuvanja ne mijenja značajno jer su vrijednosti veoma slične. Kontrolni uzorak kao i uzorak sira s mikropartikularnom NaCl imaju visoku vrijednost parametra L\* što ukazuje na to da su uzorci sira izrazito bijeli i svjetli, što je jedna od glavnih karakteristika sira tipa feta. Sve analize boje uzorka feta sira dale su negativnu a\* vrijednost, što znači da prevladava zelena boja, a rezultati b\* su pozitivne vrijednosti, što govori da prevladava žuta boja.

Tablica 11. L\*, a\* i b\* vrijednosti za kontrolni uzorak sira (K) i uzorke sira s mikropartikularnom NaCl (MikroFeta)

		L*	a*	b*
K	<b>1. dan</b>	93,52	-0,49	13,68
	<b>7. dan</b>	94,21	-0,33	9,76
	<b>14. dan</b>	91,57	-0,47	13,11
	<b>21. dan</b>	91,80	-0,50	11,71
	<b>28. dan</b>	92,45	-0,93	10,46
MikroFeta	<b>7. dan</b>	93,29	-1,04	12,69
	<b>14. dan</b>	92,94	-1,16	12,72
	<b>21. dan</b>	93,94	-0,39	10,81
	<b>28. dan</b>	94,41	-0,77	11,84

Uzorci Feta sira iz salamure senzorski su analizirani tijekom 28 dana. U senzorskoj analizi sudjelovalo je 5 analitičara koji su svako svojstvo mogli ocijeniti maksimalnim brojem bodova za određeno svojstvo. Rezultati ukupnih ocjena senzorske analize sira tijekom 28 dana prikazani su u tablici 12.

Opaženo je da sir s partikularnom NaCl nakon 7. dana nije jednake slanosti kao sir koji je salamuren s klasičnom NaCl, osjećaj slanosti je bio nešto slabiji, što je moguće zbog 50 % manje količine soli. Nakon 14 dana, senzorska analiza pokazala je odstupanja u konzistenciji sira, koju su analitičari ocijenili manjom ocjenom zato što konzistencija nije bila u potpunosti kremasta što potvrđuju i analize provedene na teksturometru. Uz konzistenciju promjene su uočene i na mirisu sira. Konzistencija sira postala je tvrđa i grudičasta, zbog povećanja vrijednosti tvrdoće, žvakljivosti, gumenosti i slično, a miris gubi pikantnost i svježe mlječno-kiseli miris uslijed dužeg čuvanja.

Senzorskom analizom sira utvrđene su neke značajnije razlike u usporedbi s kontrolnim uzorkom. Nakon 7. dana primjećena je sluzavost površine sira. Prepostavka je utjecaj mikropartikularne soli na proteine na površini sira koji su denaturirali i stoga dali naizgled razgrađenu površinu sira. No, već pri sljedećoj analizi 14. dana pa na dalje, površina sira nije izgledala razgrađeno, već je bila poželjne teksture. Također, salamura je kod kontrolnog uzorka bila bistra žuto-zelena otopina, dok je salamura s partikularnom NaCl tijekom 28 dana bila bijela i zamućena što se može vidjeti usporedbom spektrofotometrijskih rezultata kontrolne salamure i salamure s mikropartikularnom soli, a nakon duljeg čuvanja salamura je stvarala bijeli talog i zamućenu žuto-zelenu otopinu.

Senzorska analiza se slaže s rezultatima dobivenim analizom teksture sira i spektrofotometrijskom analizom. Ostala svojstva praćena senzorskom analizom se gotovo ne razlikuju od kontrolnog uzorka.

Tablica 12. Senzorske ocjene kontrolnog uzorka sira (K) i uzorka sira iz salamure s mikropartikularnom soli nakon 7, 14, 21 i 28 dana

	Dan	Izgled	Boja	Konzistencija	Prerez	Miris	Okus	Ukupno
K	<b>7. dan</b>	1,9	1,1	1,9	3,0	2,0	9,0	18,9
	<b>14. dan</b>	1,9	1,0	2,0	3,0	1,9	9,5	19,3
	<b>21. dan</b>	1,9	1,4	1,9	3,0	2,0	8,9	19,1
	<b>28. dan</b>	1,9	0,9	1,9	2,8	2,0	9,2	18,7
MikroFeta	<b>7. dan</b>	2,0	1,0	2,0	3,0	2	10	20
	<b>14. dan</b>	2,0	1,0	1,97	3,0	2	10	19,97
	<b>21. dan</b>	2,0	1,0	1,8	3,0	1,93	10	19,73
	<b>28. dan</b>	2,0	1,0	1,87	3,0	1,87	10	19,74

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog istraživanja i dobivenih rezultata, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Rezultati analize salamure pokazuju da čuvanjem sira u salamuri dolazi do povećanja pH vrijednosti te do pada ukupnih otopljenih tvari (TDS) i električne provodnosti salamure. Njihova veza je obrnuto proporcionalna uslijed zamijene vodikovih iona u salamuri, natrijevim ionima iz soli, što ujedno smanjuje količinu otopljenih tvari i električnu provodnost.
2. Udio proteina se, bez obzira na sastav salamure, tijekom čuvanja u salamuri značajno smanjuje što se može pripisati zrenju sira, odnosno proteolizi.
3. Zamjena natrijevog klorida mikropartikularnom soli ne utječe na povećanje rasta mikroorganizama u siru i salamuri te je i nakon čuvanja od 28 dana sir siguran za konzumaciju.
4. Zamjena klasične soli mikropartikularnom soli značajno utječe na njegovu teksturu. Odnosno, duljim čuvanjem MikroFete povećava se njegova tvrdoća, gumenost, žvakljivost, sila potrebna za lom u odnosu na kontrolni uzorak, dok je vlaknastost sira u usporedbi s kontrolnim uzorkom puno manja.
5. Salamura dobivena s mikropartikularnom soli je mutna i nakon dužeg čuvanja dolazi do taloženja što kod kontrolne salamure nije bio slučaj. Boja sira se, bez obzira na sastav salamure, mijenja kroz duže vrijeme čuvanja u salamuri, pri čemu sir poprima žutu boju.
6. Prema senzorskoj analizi, sir s mikropartikularnom soli je veoma sličan kontrolnom uzorku. Ono što se može smatrati najvećom manom je tekstura sira koja postaje tvrđa uslijed dužeg čuvanja.
7. Generalno se može reći da se primjenom mikropartikularne soli njena količina u salamuri može smanjiti za čak 50 % u odnosu na klasičnu sol, a da se pri tome ne naruše fizikalno-kemijska i senzorska svojstva sira u odnosu na kontrolni uzorak.

## 6. LITERATURA

Brezović T. (2018) Optimiranje proizvodnje napitaka na bazi sirutke i voćnog koncentrata, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Dusterhoff E., Engels W., Huppertz T. (2017) Salting of cheese, Elsevier Inc., str. 1-5.

Eurostat (2019) <<https://ec.europa.eu/eurostat/web/main/home>> Pristupljeno 4. svibnja 2019.

Fox F. P., McSweeney L. H. P. (2017) Cheese: An Overview. U: Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, Fox P. F. , McSweeney P. L. H., Cogan T. M., Guinee T. P., ur., Elsevier academic press, str. 5-21.

Guinee T.P. (1993) Salt in Cheese: Physical, Chemical and Biological Aspects. U: Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, Fox P. F. , McSweeney P. L. H., Cogan T. M., Guinee T. P., ur., Elsevier academic press, str. 257-258.

Guyton A. C., Hall J. E. (2006) Nadzor nad osmolarnošću i koncentracijom natrija u izvanstaničnoj tekućini. U: Medicinska fiziologija, Medicinska naklada, str. 348-364.

Jaros D., Harald R. (2017) Rennets: Applied Aspects U: Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, Fox P. F. , McSweeney P. L. H., Cogan T. M., Guinee T. P., ur., Elsevier academic press, str. 53-67.

Jelinić J. D., Nola I. A., Andabaka D. (2010) Prehrambena industrija – udar soli na potrošače. *Acta Medica Croatica* **64(2)**: 97-103.

Johnson M. E. (2017) A 100-Year Review: Cheese production and quality. *Journal of Dairy Science* **100**: 9952–9965.

Košćak J. (2014) Sol kao rizični čimbenik za razvoj kroničnih nezaraznih bolesti, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Lukač-Havranek J. (1989) Sirarstvo kroz vjekove i proizvodnja danas. *Agronomski glasnik* **51**: 4-5.

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

McSweeney P. L. H., Fox P., Cotter P. H., Everett D. W. (2017) Cheese; Chemistry, Physics and Microbiology, 4. izd., Academic Press, str. 523-553.

Ostojić M. (1982) Reološke osobine mlečnih proizvoda i tvrdoča nekih vrsta sireva. *Mjekarstvo* **32:** 139-143.

Papadopoulou O. S., Argyri A. A., Varzakis E. E., Tassou C. C., Chorianopoulos N. G. (2018) Greek functional Feta cheese: Enhancing quality and safety using a Lactobacillus plantarum strain with probiotic potential. *Food Microbiology* **74:** 21-33.

Pucarin-Cvetković J, Kaić-Rak A, Antonić Degač K. (2010) Potrošnja soli u kućanstvima RH U: Prehrambene i zdravstvene tvrdnje, Kolding d.o.o., Zagreb, str. 165-166.

Soda L. M., Awad, M. H., El-Salam A. (2011) Cheeses Matured in Brine U: Cheese, Elsevier, str. 790-794.

Stuparić A. (2016) Utjecaj udjela soli na parametre kakvoće sira tipa feta. Diplomski rad, Sveučilište J.J.Strossmayera, Osijek.

Šćuric M. (1991) Proizvodnja sira feta. *Mjekarstvo* **41:** 329-333.

Šćuric M. (1991) Utjecaj retentata mlijeka na randman i sastav sira feta. *Mjekarstvo* **41:** 283-296.

Taboršak N. (1980) Industrijska proizvodnja sireva u salamuri. *Mjekarstvo* **30:** 73-79.

Tratnik Lj., Božanić, R. (2012) Mlijeko i mliječni proizvodi. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, str. 205-348.

Tratnik Lj., Božanić R., Harjač A., Kozlek D. (2000) Optimiranje proizvodnje i kakvoće sireva u salamuri tipa Feta i Domiati. *Mjekarstvo* **50:** 227-238.

Tretnjak K. (2017) Određivanje antioksidacijske aktivnosti u kiseloj i slatkoj sirutki. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Veinoglou B., Voyatzoglou E., Anifantakis E. (1978) Proizvodnja feta i teleme sira od ultrafiltriranog kravljeog i ovčjeg mlijeka. *Mjekarstvo* **28:** 30-32.

World Health Organization (2007) Reducing salt intake in populations. Report of a WHO forum and technical meeting, Geneva.

## 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.*

Angela Božić

ime i prezime studenta