

# Razlika fizikalno-kemijskog sastava, boje, teksture i senzorskih karakteristika kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira

---

Perešin, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:159:266218>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

Barbara Perešin

**RAZLIKA FIZIKALNO-  
KEMIJSKOG SASTAVA, BOJE,  
TEKSTURE I SENZORSKIH  
KARAKTERISTIKA KRAVLJEG,  
KOZJEG I OVČJEG KUHANOG  
SIRA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za tehnologiju mlijeka i mliječnih proizvoda na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Katarine Lisak Jakopović.

*Prije svega, željela bih zahvaliti mentorici izv.prof.dr.sc. Katarini Lisak Jakopović na velikoj podršci, savjetima i pomoći tijekom izrade diplomskog rada. Uistinu bih ju svakome poželjela za mentoricu.*

*Velika zahvala ide mojim roditeljima i braći koji su me bodrili i podržavali kroz cijelo moje školovanje i učinili me osobom kakvom danas jesam.*

*Hvala i svim prijateljima koji su ovaj period studiranja učinili prekrasnim i malo lakšim.*

*Još jednu veliku zahvalu zaslužio je moj muž za svu ljubav, podršku i razumijevanje i to što je uvijek vjerovao u mene.*

*No ipak, najveće hvala moram rezervirati za svoju malenu bubicu Ritu, koja je s mamom i učila i pisala i tipkala, a svojim osmjesima davala mi je snagu kad sam je najmanje imala.*

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo  
Laboratorij za tehnologiju mlijeka i mliječnih proizvoda

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Diplomski sveučilišni studij:** Prehrambeno inženjerstvo

## RAZLIKA FIZIKALNO-KEMIJSKOG SASTAVA, BOJE, TEKSTURE I SENZORSKIH KARAKTERISTIKA KRAVLJEG, KOZJEG I OVČJEG KUHANOG SIRA

*Barbara Perešin*, univ. bacc. ing. techn. aliment.

0058212808

**Sažetak:** Kuhani sir je, uz svježi sir i vrhnje najviše konzumirana vrsta sjeverozapadne Hrvatske. Za njegovu proizvodnju najčešće se koristi kravlje mlijeko, no sve više se koriste i kozje i ovčje zbog svojih dobrih svojstava i pozitivnog učinka na zdravlje. Cilj ovog rada bio je odrediti i međusobno usporediti fizikalno-kemijske, teksturalne i senzorske razlike te razlike u boji kuhanih sireva proizvedenih od kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka. Uzorcima sira određena je masa, aktivna i titracijska kiselost, udjel suhe tvari, mliječne masti i pepela, boja, tekstura te senzorska analiza. Ovčji sir imao je najveću titracijsku kiselost i najveći udjel suhe tvari te se pokazao najtvrdim. Najveću aktivnu kiselost imao je kravlji sir, kao i najveći udjel mliječne masti. Kozji sir imao je najveći udjel soli i najveći udjel pepela te se pokazao najsvjetlijim. Senzorskom analizom, sve tri vrste sira ocjenjene su visokim ocjenama.

**Ključne riječi:** mlijeko, kuhani sir, kravlji sir, kozji sir, ovčji sir

**Rad sadrži:** 48 stranica, 15 slika, 15 tablica, 25 literaturnih navoda, 0 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u:** Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Katarina Lisak Jakopović

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. izv.prof.dr.sc. Irena Barukčić Jurina (predsjednik)
2. izv.prof.dr.sc. Katarina Lisak Jakopović (mentor)
3. izv.prof.dr.sc. Nives Marušić Radovčić (član)
4. izv.prof.dr.sc. Mia Kurek (zamjenski član)

**Datum obrane:** 28.rujna 2023.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

**Universty of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**Department of Food Engineering**  
**Laboratory for Technology of Milk and Milk Products**

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Food Technology

**Graduate university study programme:** Food Engineering

THE DIFFERENCES BETWEEN PHYSICO-CHEMICAL COMPOSITION, COLOR, TEXTURE AND SENSORY CHARACTERISTICS OF COWS, GOATS AND SHEEPS COOKED CHEESE

*Barbara Perešin, univ. bacc. ing. techn. aliment*

**Abstract:** Cooked cheese, along with fresh cheese and cream, is the most consumed type in northwestern Croatia. Cow's milk is most often used for its production, but goat's and sheep's milk are increasingly used nowadays. The aim of this work was to determine and compare the physico-chemical, textural, color and sensory differences of cooked cheeses produced from cow's, goat's and sheep's milk. Mass, active and titration acidity, proportion of dry matter, milk fat and ash, color, texture and sensory analysis were determined with cheese samples. Sheep's cheese had the highest titration acidity and the highest proportion of dry matter, and proved to be the hardest. Cow's cheese had the highest active acidity, as well as the highest proportion of milk fat. Goat cheese had the highest proportion of salt and the highest proportion of ash and turned out to be the brightest. By sensory analysis, all three types of cheese were evaluated with high grades.

**Keywords:** milk, cooked cheese, cows cheese, goats cheese, sheeps cheese

**Thesis contains:** 48 pages, 15 figures, 15 tables, 25 references, 0 supplements

**Original in:** Croatian

**Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) form is deposited in:** The Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

**Mentor:** Katarina Lisak Jakopović, PhD, Associate Professor

### Reviewers:

1. Irena Barukčić Jurina, PhD, Associate Professor (president)
2. Katarina Lisak Jakopović, PhD, Associate Professor (mentor)
3. Nives Marušić Radovčić, PhD, Associate Professor (member)
4. Mia Kurek, PhD, Associate Professor (substitute)

**Thesis defended: September 28<sup>th</sup>, 2023**

## SADRŽAJ:

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. MLJEKO.....</b>	<b>2</b>
2.1.1. <b>Kemijski sastav mlijeka .....</b>	<b>2</b>
2.1.2. <b>Usporedba kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. SIR .....</b>	<b>6</b>
2.2.1. <b>Vrste sira .....</b>	<b>7</b>
2.2.2. <b>Kuhani sir.....</b>	<b>7</b>
2.2.3. <b>Vrste kuhanog sira.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3. PROIZVODNJA KUHANOG SIRA .....</b>	<b>8</b>
2.3.1. <b>Tradicionalni način proizvodnje .....</b>	<b>8</b>
2.3.2. <b>Industrijski način proizvodnje .....</b>	<b>9</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>11</b>
<b>3.1. MATERIJALI .....</b>	<b>11</b>
3.1.1. <b>Kemikalije.....</b>	<b>11</b>
3.1.2. <b>Aparatura .....</b>	<b>12</b>
3.1.3. <b>Pribor.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2. METODE RADA .....</b>	<b>13</b>
3.2.1. <b>Analize mlijeka .....</b>	<b>13</b>
3.2.2. <b>Proizvodnja kuhanog sira.....</b>	<b>15</b>
3.2.3. <b>Analize sira.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. OBRADA PODATAKA .....</b>	<b>23</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA MLJEKA .....</b>	<b>24</b>
4.1.1. <b>Aktivna i titracijska kiselost .....</b>	<b>24</b>
4.1.2. <b>Fizikalno-kemijski sastav mlijeka.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2. MASA KUHANOG SIRA I VOLUMEN SIRUTKE .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3. AKTIVNA I TITRACIJSKA KISELOST KUHANOG SIRA .....</b>	<b>27</b>
<b>4.4. UDJEL SUHE TVARI U KUHANOM SIRU.....</b>	<b>28</b>
<b>4.5. UDJEL MLIJEČNE MASTI U KUHANOM SIRU.....</b>	<b>28</b>
<b>4.6. UDJEL PEPELA U KUHANOM SIRU .....</b>	<b>29</b>



<b>4.7. UDJEL NACL-A U KUHANOM SIRU .....</b>	<b>29</b>
<b>4.8. TEKSTURA KUHANOG SIRA .....</b>	<b>30</b>
<b>4.9. BOJA KUHANOG SIRA .....</b>	<b>33</b>
<b>4.10. SENZORSKA ANALIZA KUHANOG SIRA .....</b>	<b>35</b>
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>37</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>38</b>

## 1. UVOD

Kuhani sir predstavnik je tradicionalnog sirarstva, a najviše je rasprostranjen na području sjeverozapadne Hrvatske. Može biti raznih dimenzija te se oblikuje u kolut. Uz svježi sir, predstavlja najjednostavniji i najbrži način konzerviranja mlijeka. Najčešće se proizvodi od kravljeg mlijeka, no sve češće se koriste kozje i ovčje mlijeko ili njihova mješavina.

Mlijeko, kao osnovna sirovina u proizvodnji sira je namirnica vrlo bogata nutrijentima važnima za zdravlje ljudi. Iako je kravlje mlijeko najzastupljenije, proizvodnja kozjeg i ovčjeg mlijeka sve je više u porastu. Jedan od razloga su i dobrobiti tih vrsta mlijeka na ljudsko zdravlje.

Unatoč tome što različite vrste mlijeka sadrže uglavnom iste sastojke te su njihovi udjeli i odnosi slični, struktura ili kvaliteta tih sastojaka (osobito proteina i masti) može biti vrlo različita. To značajno utječe na njihovu prehrambenu i zdravstvenu vrijednost kao i na karakteristike proizvoda koji se iz pojedinoga mlijeka može proizvesti.

Cilj ovo rada bio je proizvesti kuhane sireve od kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka te usporediti njihov fizikalno-kemijski sastav. Osim toga, određena je boja, tekstura te senzorske karakteristike kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. MLIJEKO

Mlijeko, iako naizgled vrlo jednostavna tekućina, zapravo je vrlo složen i nutritivno vrijedan proizvod. Bijelo-žućkaste je boje, karakterističnog mirisa i okusa, a izlučuje ga mliječna žlijezda ženke sisavca, određeno vrijeme nakon poroda (Tratnik i Božanić, 2012). Ono sadrži sve potrebne hranjive tvari za preživljavanje mladunčadi sisavaca, a ima i važnu ulogu u kasnijim životnim stadijima.

Vrsta mlijeka koja se najviše konzumira svakako je kravlje, no i proizvodnja mlijeka drugih životinja (kozje, ovčje, mlijeko magarice i dr.) je u porastu. Upravo zbog toga sam naziv „mlijeko“ podrazumijeva kravlje, dok se mlijeko svih ostalih životinja mora posebno naznačiti (npr. „kozje mlijeko“) (Tratnik i Božanić, 2012).

#### 2.1.1. Kemijski sastav mlijeka

Kemijski sastav mlijeka može biti vrlo promjenjiv te je posljedica mnogobrojnih čimbenika kao što su pasmina, starosna dob i zdravstveno stanje životinje, stadij laktacije, vrsta, vrijeme i broj mužnji te način hranidbe. Prosječan kemijski sastav kravljeg mlijeka prikazan je tablicom 1.

**Tablica 1.** Prosječni kemijski sastav kravljeg mlijeka (Božanić i sur., 2018)

Sastojci	Kravlje mlijeko
Suha tvar (%)	12,8
Mliječna mast (%)	3,7
Proteini (%)	3,5
Laktoza (%)	4,8
Pepeo (%)	0,7
Gustoća (g/L)	1020
pH vrijednost	6,5 – 6,7
Titracijska kiselost (°SH)	6,6 – 6,8
Energijska vrijednost (kJ na 100 mL)	264

Najveći udjel u mlijeku čini voda. Samo 4-12 % vode vezano je za pojedine sastojke mlijeka (proteini, laktoza, membrana mliječne masti), dok ostatak čini slobodna voda.

Najpromjenjiviji sastojak mlijeka je mliječna mast. U mlijeku se nalazi u obliku lipidnih globula čiji su glavni sastojci triacilgliceroli (Dorić i sur. 2019). Mliječna mast važan je sastojak zbog svojeg utjecaja na aromu, boju i okus mlijeka, lako je probavljiva te sadrži esencijalne masne kiseline i vitamine topljive u mastima (A, D, E i K) (Božanić i sur., 2018).

Najzastupljeniji ugljikohidrat u mlijeku, a ujedno i najmanje promjenjiv sastojak mlijeka je laktoza. Laktoza je po svojem sastavu disaharid kojeg čine po jedna molekula glukoze i galaktoze. Ona potiče peristaltiku crijeva, pomaže u apsorpciji kalcija i fosfora, povećava energijsku vrijednost, a sprječava i rast te razmnožavanje štetnih bakterija (Dorić i sur. 2019). Za razgradnju laktoze odgovoran je enzim laktaza, a kako je kod nekih ljudi prisutan njegov nedostatak, može i negativno utjecati na njihov probavni sustav. Od ostalih ugljikohidrata, u mlijeku su prisutni monosaharidi glukoza i galaktoza te aminošećeri glukozamin i galaktozamin (Tratnik i Božanić, 2012).

Ono što mlijeku daje veliku vrijednost jesu proteini. Proteini su vrlo važni jer sudjeluju u gotovo svim procesima u organizmu, od građe do reprodukcije. Oni kataliziraju važne reakcije u ljudskom organizmu, vežu mineralne elemente i vitamine, te stabiliziraju okus mlijeka i mliječnih proizvoda (Božanić i sur., 2002). Glavni proteini u mlijeku su kazein i proteini sirutke, a njihov je odnos u mlijeku 80:20. Proteini mlijeka sadrže sve esencijalne aminokiseline, prekursori su bioaktivnih peptida, nosioci su važnih mineralnih elemenata, imaju visoku hranjivu vrijednost te je njihova stvarna probavljivost blizu 100 % (Tratnik i Božanić, 2012). Kazein je zaslužan za boju mlijeka te vezanje i prijenos kalcija i fosfora, a od proteina sirutke najvažnije uloge imaju  $\beta$ -laktoglobulin (prenositelj retinola),  $\alpha$ -laktalbumin (prenositelj kalcija) i laktoferin koji je važan za imunitet i apsorpciju željeza (Dorić i sur., 2019). Razlika između kazeina i proteina sirutke je u tome što kazein koagulira djelovanjem kiseline ili enzima, dok se kod proteina sirutke koagulacija zbiva pod utjecajem topline.

Mlijeko sadrži oko 40 mineralnih elemenata. Mineralni elementi se u mlijeku i mliječnim proizvodima nalaze u obliku anorganskih iona i soli ili kao dio organskih molekula kao što su proteini, masti, ugljikohidrati i nukleinske kiseline. Kemijska forma u kojoj su mineralni elementi prisutni vrlo je važna jer o njoj ovisi njihova apsorpcija u želucu i time njihovo biološko iskorištenje (Zamberlin i sur., 2012).

Od makroelemenata, mlijeko najviše ima kalija, kalcija i fosfora, a od mikroelemenata najzastupljeniji su cink, jod i selen.

Dobar je izvor vitamina A, B<sub>2</sub> i B<sub>12</sub>, dok ostale vitamine sadrži u malim količinama. Osim već spomenute mliječne masti i kazeina, za boju mlijeka zaslužni su i vitamini A ( $\beta$ -karoten) i B<sub>12</sub>.

#### 2.1.2. Usporedba kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Mlijeko različitih životinja ima različit kemijski sastav, različit sastav i strukturu mliječne masti i proteina te različita senzorska, prehrambena i fizikalno-kemijska svojstva.

Kozje mlijeko po udjelu sastojaka vrlo je slično kravljem (tablica 2). Zbog većeg udjela masnih globula i manjeg promjera kazeinskih micela, kozje mlijeko ima veću probavljivost od kravljeg. U usporedbi istih količina, kozje mlijeko čovjek probavi za 40 minuta dok mu za kravlje treba 2,5 sata (Antunac i sur., 2000). Također, sadrži manje kolesterola u odnosu na kravlje mlijeko. Razlog karakteristične vrlo bijele boje kozjeg mlijeka jest to što je sav karoten koji inače mlijeku daje žućkastu boju, konvertiran u vitamin A (Božanić i sur., 2002). Razlika je i u vremenu sirenja koje je za kozje mlijeko kraće, no zato je i prinos sira manji (Park i sur., 2006). Ono što često odbija potrošače od kozjeg mlijeka jest njegov specifičan miris koji nastaje od slobodnih masnih kiselina kratkog lanca (kapronske, kaprinske i kaprilne masne kiseline), no on se može izbjeći pravilnim postupanjem s mlijekom nakon mužnje. Kozje mlijeko ima i brojne korisne zdravstvene učinke (antialergijska svojstva, više antimikrobnih tvari od kravljeg mlijeka) (Božanić i sur., 2018).

Ovčje mlijeko sadrži veći udjel suhe tvari te proteina i mliječne masti od kravljeg i kozjeg mlijeka, što je vidljivo u tablici 2. Osim toga, ima i veću titracijsku kiselost te nižu točku smrzavanja od kravljeg mlijeka (Park i sur., 2006). Kao i kozje, i ovčje mlijeko ima veći udjel slobodnih masnih kiselina od kravljeg, što mu daje specifičan okus i miris. Koagulira 1,5 puta brže, a čvrstoća grušica dva je puta veća od one kravljeg mlijeka. Zbog visokog sadržaja suhe tvari, prinos sira gotovo je dva puta veći kod ovčjeg nego kod kravljeg mlijeka (Antunac i sur., 1999). Također, karakterizira ga veća energijska vrijednost i veći udjel kolesterola (Božanić i sur., 2018).

Mineralno-vitaminski sastav kozjeg i ovčjeg mlijeka uglavnom je veći od onog u kravljem mlijeku (Park i sur., 2006).

**Tablica 2.** Usporedba prosječnih vrijednosti osnovnog kemijskog sastava kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka (Tratnik i Božanić, 2012)

Vrsta mlijeka	Suha tvar	Proteini	Mliječna mast	Laktoza	Pepeo
Kravlje	17,7	3,5	3,7	4,8	0,7
Kozje	13,2	3,6	4,1	4,7	0,8
Ovčje	19	5,8	7,9	4,5	0,8

Pravilnikom o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (Pravilnik, 2020) određeni su osnovni parametri i uvjeti kojima mora udovoljavati sirovo mlijeko kako bi bilo spremno za konzumaciju ili daljnju preradu, a oni glase:

Sirovo mlijeko ne smije imati točku leđišta:

- za kravlje mlijeko višu od  $-0,517\text{ }^{\circ}\text{C}$
- za ovčje mlijeko višu od  $-0,560\text{ }^{\circ}\text{C}$
- za kozje mlijeko višu od  $-0,540\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sirovo mlijeko ne smije imati gustoću:

- za kravlje mlijeko nižu od  $0,001028\text{ kg/m}^3$  na temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- za ovčje mlijeko nižu od  $0,001034\text{ kg/m}^3$  na temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- za kozje mlijeko nižu od  $0,001024\text{ kg/m}^3$  na temperaturi od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sirovo mlijeko ne smije imati suhu tvar bez masti:

- za kravlje mlijeko nižu od  $8,5\%$
- za ovčje mlijeko nižu od  $9,5\%$
- za kozje mlijeko nižu od  $7,5\%$

Sirovo mlijeko mora zadovoljavati da:

- za kravlje mlijeko ima kiselinski stupanj od  $6,0$  do  $6,8\text{ }^{\circ}\text{SH}$ , a pH vrijednost od  $6,5$  do  $6,7$  i da ima negativnu reakciju na alkoholnu probu sa  $72\%$  etilnim alkoholom

– za ovčje mlijeko ima kiselinski stupanj od 8,0 do 12,0 °SH, a pH vrijednost od 6,5 do 6,8

– za kozje mlijeko ima kiselinski stupanj od 6,5 do 8,0 °SH, a pH vrijednost od 6,4 do 6,7.

Sirovo mlijeko mora potjecati od životinja u laktaciji kod kojih je od poroda prošlo minimalno osam dana ili je do poroda najmanje trideset dana.

Sirovo mlijeko mora imati svojstven izgled, boju i miris zavisno od vrste životinje od koje potječe.

Sirovo mlijeko ne smije sadržavati rezidue ili druge kontaminante u količinama većim od najvećih dopuštenih, ostatke nedopuštenih tvari, detergente i druge tvari koje mogu imati štetan učinak za zdravlje ljudi ili koje mijenjaju organoleptička svojstva mlijeka (Pravilnik, 2020).

## **2.2. SIR**

Sir je čvrst (svježi ili zreli) proizvod dobiven koagulacijom mlijeka sisavaca (ili vrhnja, sirutke, stepke) uz pomoć sirila (enzima), kiseline (direktno dodane ili nastale fermentacijom) i topline (sirutkin sir). Jedan je od najčešćih mliječnih prerađevina. Počeci proizvodnje sira sežu još u 7. stoljeće pr.Kr., u dolinu rijeka Eufrat i Tigris, a u Hrvatskoj se sirarstvo počelo razvijati u srednjem vijeku (Josipović i sur., 2016). Ono što je najviše potaknulo ljude na proizvodnju sira jest konzerviranje mlijeka. S obzirom da sadrži sve hranjive tvari potrebne za pravilno funkcioniranje organizma, sir je danas proizvod koji je prisutan svakodnevno u gotovo svakom kućanstvu. Proteini sira i esencijalne aminokiseline, zajedno s mliječnom masti čine sir vrlo kvalitetnom i hranjivom namirnicom.

Važan faktor koji utječe na kvalitetu sira jest kvaliteta sirovine. Neke od karakteristika sirovine odlučujućih za kvalitetu sira su: sastav te mikrobiološke i fizikalne osobine mlijeka, količina i kakvoća proteina, masti, mineralnih elemenata, sposobnost sirenja (Antunac i sur, 1999).

Osnovni korak u proizvodnji sira jest djelovanje na proteine mlijeka (pomoću topline, enzima, kiseline ili kombinacijom), odnosno njihova koagulacija ili zgrušnjavanje (Tratnik i Božanić, 2012).

### 2.2.1. Vrste sira

Mnogobrojne podjele i vrste sira posljedica su različitih načina proizvodnje, kao i različitih klimatskih zona te brojnih pasmina mliječne stoke. Teško je odrediti jedinstvenu klasifikaciju, no moguća je grupacija prema određenim zajedničkim svojstvima (tablica 3).

**Tablica 3.** Podjela sira (Tratnik i Božanić, 2012)

<b>Podjela:</b>	<b>Vrste:</b>
prema vrsti mlijeka:	kravlji, kozji, ovčji, bivolji, njihova mješavina
prema vrsti proteina:	kazeinski (od mlijeka), albuminski (od sirutke), kazeinsko-albuminski
prema načinu grušanja:	slatki, kiseli, mješoviti
prema udjelu masti u suhoj tvari:	punomasni, masni, polumasni, posni
prema udjelu vode u bezmasnoj tvari sira:	ekstra tvrdi, tvrdi, polutvrđi, meki, svježi
prema sličnom načinu proizvodnje:	sirevi s plemenitim plijesnima, sirevi u salamuri, topljeni sir, svježi sir, sirevi tipa Edam, Emmentaler, Roquefort, Cheddar, itd.
prema načinu zrenja:	svježi sirevi bez zrenja, sirevi sa zrenjem uz bakterije, sirevi sa zrenjem uz plijesni
prema području ili mjestu proizvodnje:	paški sir, lički škripavac, dubrovačka skuta, kuhani sir, itd.

### 2.2.2. Kuhani sir

Domaći kuhani sir autohtoni je proizvod šireg područja sjeverozapadne Hrvatske. S obzirom na udjel vode u nemasnoj tvari sira i udjel masti u suhoj tvari, pripada kategoriji polutvrđih, masnih sireva. Najčešće se proizvodi od kravljeg, no može se proizvoditi i od ostalih vrsta mlijeka (Kirin, 2006).

### 2.2.3. Vrste kuhanog sira

Kuhani sir dijeli se na: sirutkin ili albuminski sir, kuhani sir od mlijeka i kuhani sir od svježeg sira (Kirin, 2006).



#### *2.1.1.1. Sirutkin ili albuminski sir*

Ova vrsta sira dobiva se od sporednog proizvoda u proizvodnji sira, sirutke. S ciljem povećanja iskorištenja, poboljšanja i raznolikosti svojstava, u sirutku se može dodati mlijeko, obrano mlijeko ili vrhnje. Sirutka se zakiseljava na pH 4,5, a zatim zagrijava 30 minuta na 90-95 °C, prilikom čega dolazi do flokulacije i odvajanja sirutkinih i mliječnih proteina (Kirin, 2006).

#### *2.1.1.2. Kuhani sir od mlijeka*

Kako bi se proizvela ovakva vrsta sira, sirovo mlijeko najprije se zagrijava na 90-95 °C, a zatim izravno zakiseljava kiselinom, kiselom sirutkom ili mlaćenicom. U gruš se mogu dodati sol ili drugi dodaci, nakon čega slijedi kalupljenje i prešanje. U ovom postupku dolazi do koagulacije kazeina i proteina sirutke što posljedično doprinosi većoj hranjivoj vrijednosti, a i prinosu sira. Kuhani sirevi manje su kiseli u odnosu na sireve dobivene mliječno – kiselom fermentacijom (Hill, 1995). Tako proizveden sir može se konzumirati odmah ili nakon duljeg vremena čuvanja (Kirin, 2006).

#### *2.1.1.3. Kuhani sir od svježeg sira*

Glavni predstavnik ove vrste sira jest Halloumi sir. On se proizvodi tako da se dodaje sirilo te se zagrijava 40 do 60 minuta na  $33 \pm 1$  °C. Nastali gruš reže se na kockice veličine 1 cm<sup>3</sup>. U idućih sat vremena gruš je podvrgnut prešanju pod tlakom od 550 Pa, nakon čega se reže na kockice veličine 10 x 15 x 5 cm. Tako oblikovani gruš stavlja se u sirutku temperature 94-96 °C i kuha se oko sat vremena. Ohlađeni sir se posoli i posipa suhim, smrvljenim listićima mente (Papademas i Robinson, 1998).

## **2.3. PROIZVODNJA KUHANOG SIRA**

### **2.3.1. Tradicionalni način proizvodnje**

Ovakav način proizvodnje kuhanog sira započinje kuhanjem punomasnog svježeg mlijeka na štednjaku, do vrenja, uz miješanje. U mlijeko se zatim dodaje sol, 2 % od volumena mlijeka, te se ponovno zagrijava, uz dodatak 1-2 % octa (6 % - tni ocat). Na površini se počinje oblikovati gruš koji se dalje zagrijava do pojave bistre, zelenkaste sirutke. Gruš se zatim prenosi u kalupe s vlažnom gazom. Kalupi se poklope, na njih se stavi teret te se sir tako preša 3-4 sata tijekom kojih ga treba nekoliko puta okrenuti. Nakon toga, sir se vadi iz kalupa kako

bi se kora osušila i dobila žućkastu boju. Sir se može konzumirati neposredno nakon proizvodnje, a po želji može se i dimiti. U tom slučaju, dimi se 3-4 sata koristeći bjelogorično drvo (Kirin, 2006).

### 2.3.2. Industrijski način proizvodnje

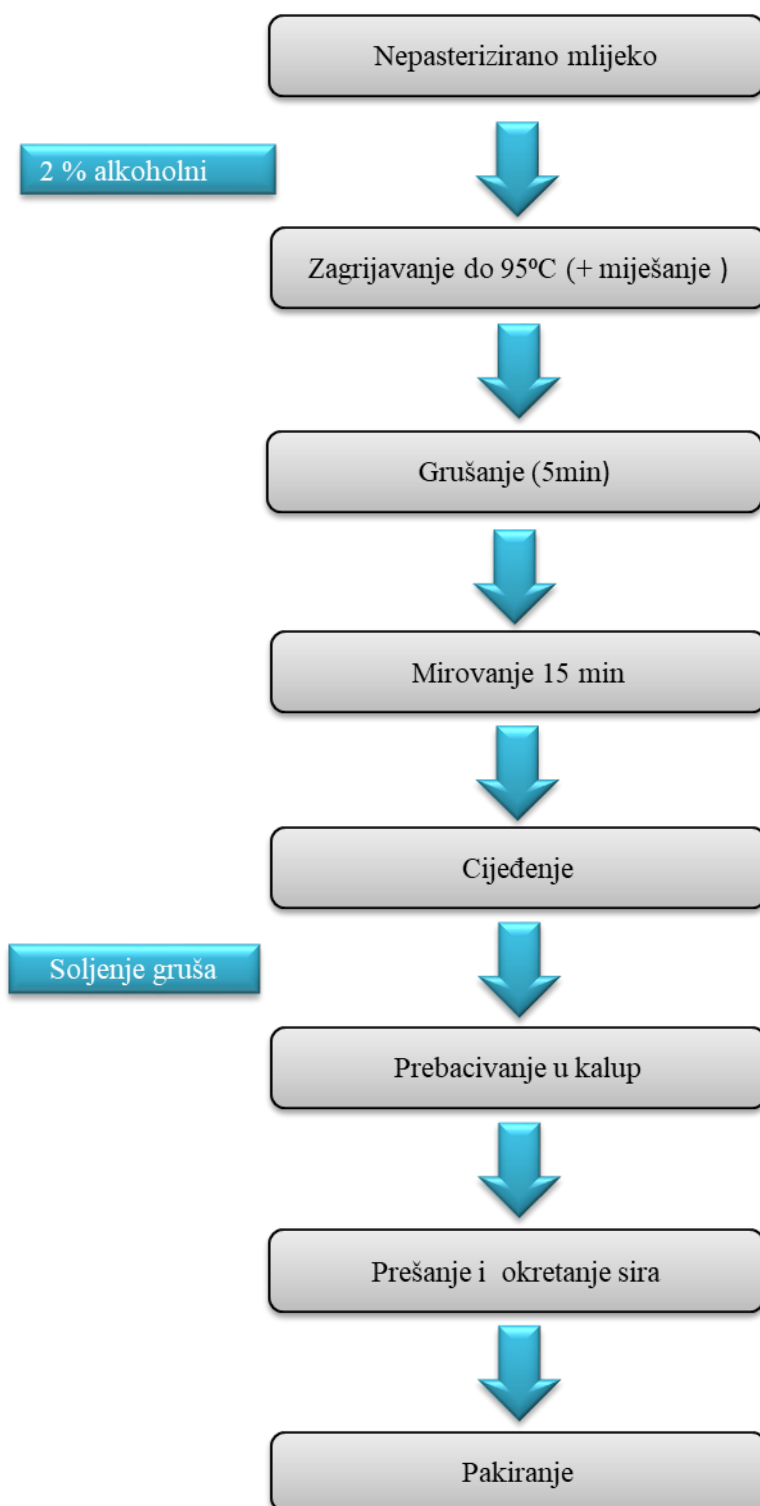
U svrhu pojeftinjenja i smanjenja vremena procesa proizvodnje kuhanog sira, uvela se mehanizirana industrijska proizvodnja. Za razliku od tradicionalnog načina, u industrijskom se za grušanje koristi kombinacija kiseline i sirila.

S ciljem uništenja patogenih mikroorganizama, mlijeko se pasteurizira 40 sekundi na 74 °C, nakon čega se hladi. Prije sirenja, u mlijeko se dodaje čista kultura kako bi se mliječni šećer fermentirao u mliječnu kiselinu i aromatske tvari.

Razlikuju se dva postupka sirenja, hladni i topli postupak. Hladni postupak traje dulje (14-16 sati) jer je smanjeno djelovanje sirila. U toplom postupku djelovanje sirila je oko 60 % i traje 7-9 sati. Nakon formiranja gruša i stvaranja sirutke, provodi se rezanje sirarskom harfom na kockice dimenzija 12-15 cm<sup>3</sup>. Slijedi mirovanje 1-1,5 sati, cijedenje preko sirne marame ili nekim drugim, mehaniziranim sistemom za cijedenje, pakiranje i skladištenje na 4 °C (Kirin, 1980).

Prednost industrijskog načina proizvodnje nad tradicionalnim jest brzina procesa, no unatoč tome ipak se preferira tradicionalni zbog organoleptičkih karakteristika, kemijskog sastava i boljeg prinosa (Kirin, 1980).

Slikom 1 prikazan je postupak proizvodnje kuhanog sira.



**Slika 1.** Shematski prikaz proizvodnje kuhanog sira (vlastita shema)

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Za proizvodnju svake šarže kuhanog sira korišteno je po 3 litre kravljeg (Mljekomat, Donja Stubica, Poljoprivredno gospodarstvo Mladić Zlatar), 3 litre kozjeg (OPG Pripeljaš, Donja Stubica) i 3 litre ovčjeg mlijeka (OPG Jure Golek, Bjelovar). Osim mlijeka, korišten je i alkoholni ocat (Kisko, 9 % octene kiseline, Badel d.o.o. Zagreb) te kuhinjska sol (NaCl, Solana Pag d.d., Pag).

##### 3.1.1. Kemikalije

Kemikalije korištene za određivanje aktivne kiselosti pH metrom

- destilirana voda
- otopina KCl-a (Gram-Mol, Hrvatska)

Kemikalije korištene za određivanje titracijske kiselosti metodom po Soxhlet-Henkelu:

- 2 %-tni fenolftalein (Gram-Mol, Hrvatska)
- Kobaltov sulfat ( $\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ) (Lach-Ner, Hrvatska)
- 0,1 M NaOH (Gram-Mol, Hrvatska)

Kemikalije korištene za određivanje udjela mliječne masti metodom po Gerberu/Gerber-Sieffeld-Teichertu:

- Sumporna kiselina (Gerberova, gustoće  $1,520 \text{ g cm}^{-3}$ ) (Gram-Mol, Hrvatska)
- Izoamilni alkohol (Gram-Mol, Hrvatska)

Kemikalije korištene za određivanje udjela soli metodom po Mohru:

- destilirana voda
- otopina NaOH (Gram-Mol, Hrvatska)
- zasićena otopina  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Gram-Mol, Hrvatska)
- 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  (Gram-Mol, Hrvatska)

### 3.1.2. Aparatura

- pH-metar (ProfiLine pH 3110, Xylem Analytics, Njemačka)
- Analitička vaga (AB104, Mettler Toledo, SAD)
- Vodena kupelj (WNE 45 Waterbath, Memmert, Njemačka)
- Centrifuga po Gerberu (Funke Gerber, Njemačka)
- sušionik (ST-01/01, Instrumentaria, Hrvatska)
- Mufolna peć (LP-08, Instrumentaria, Hrvatska)
- Teksturometar (Ametek Lloyd Instruments Ltd., West Sussex, UK)
- Kolorimetar (CM-3500d, Konica Minolta, Japan)

### 3.1.3. Pribor

- Plamenik
- Porculanske zdjelice
- Aluminijske posude
- Eksikator
- Termometar
- Stakleni štapić
- Butirometar
- Čep za butirometar
- Erlenmeyerove tikvice od 250 mL
- Laktodenzimetar
- Lonac za kuhanje
- Tarionik s tučkom
- Laboratorijske čaše od 100, 200 i 400 mL
- Bireta
- Metalne žličice
- Plastične lađice za vaganje
- Filter papir
- Menzura volumena 1000 mL
- Odmjerne tikvice volumena 100 mL

- Pipete volumena 1, 2, 10, 20 i 25 mL
- Cjedilo s gazom
- Utezi za prešanje

## 3.2. METODE RADA

### 3.2.1. Analize mlijeka

#### 3.2.1.1. Određivanje aktivne kiselosti mlijeka

Aktivna kiselost mlijeka predstavlja kiselost nastalu od prirodno prisutnih sastojaka (proteina, kiselih soli, plinova, askorbinske kiseline, slobodnih aminokiselina i masnih kiselina) u svježem mlijeku, a mjeri se pH-metrom (Tratnik i Božanić, 2012).

Postupak:

Mjerenje pH vrijednosti provedeno je pH-metrom (WTW-Profiline pH 3110, Xylem Analytics, Njemačka) koji je kalibriran. Elektroda pH-metra (prethodno uronjena u otopinu KCl-a), isprana je destiliranom vodom, obrisana i uronjena u svaki od tri uzorka mlijeka. Nakon što se ustalila na zaslonu uređaja, očitala se i zapisala pH vrijednost. Između mjerenja, elektroda je ponovno isprana destiliranom vodom i vraćena u otopinu KCl-a do sljedeće uporabe (Božanić i sur., 2010).

#### 3.2.1.2. Određivanje titracijske kiselosti mlijeka

Titracijska kiselost mlijeka određivala se neutralizacijom mlijeka s otopinom NaOH, određene molarnosti, uz indikator fenolftalein (Tratnik i Božanić, 2012). Referentna metoda za određivanje stupnja kiselosti mlijeka i mliječnih proizvoda je metoda po Soxhlet-Henkelu (Božanić i sur., 2010).

Postupak:

U Erlenmeyerovu tikvicu otpipetirano je 20 mL mlijeka i 1 mL indikatora fenolftaleina. Dobivena smjesa se nakon miješanja titrirala s 0,1 M natrijevom lužinom do postizanja blago ružičaste boje postojane otprilike 1 minutu. Nakon toga očitana je volumen NaOH utrošenog za neutralizaciju (Božanić i sur., 2010).

Titracijska kiselost računala se prema izrazu:

$$a \cdot 2 \cdot f = {}^{\circ}SH \quad [1]$$

gdje je  $a = \text{mL } 0,1 \text{ M NaOH}$  utrošenih za neutralizaciju  $20 \text{ mL}$  mlijeka,  $f = \text{faktor otopine natrijeve lužine (NaOH)} = 0,1 \text{ mol/L} = 1$

### 3.2.1.3. Određivanje udjela mliječne masti u mlijeku

Udjel mliječne masti u mlijeku određivan je butirometrijskom metodom po Gerberu. U butirometar za mlijeko otpipetirano je  $10 \text{ mL}$  sumporne kiseline,  $11 \text{ mL}$  mlijeka i  $1 \text{ mL}$  izoamilnog alkohola koji snižava površinsku napetost mlijeka te tako olakšava odvajanje masti. Butirometar je zatim začepljen, a svi uzorci prebačeni su na centrifugiranje na  $5$  minuta, nakon čega je očitana udjel mliječne masti s butirometra (Božanić i sur., 2010).

### 3.2.1.4. Određivanje udjela suhe tvari u mlijeku

Ukupna suha tvar mlijeka izražava se kao maseni udjel, a predstavlja masu koja ostane nakon postupka sušenja do konstantne mase.

Postupak:

Prazne aluminijske posudice najprije su zagrijane u sušioniku (ST-01/01, Instrumentaria, Hrvatska) na temperaturi od  $102 \text{ }^\circ\text{C}$  i to tako da se poklopac naslonio na aluminijsku posudicu u sušioniku. Zagrijavanje je trajalo  $30 \text{ min}$ , nakon čega su posudice izvađene i premještene u eksikator na hlađenje. Nakon hlađenja, posudice su izvagane na analitičkoj vagi (AB 104, Mettler Toledo, SAD) te je u svaku praznu posudicu dodano oko  $10 \text{ g}$  uzorka mlijeka. Posudice s uzorcima mlijeka vraćene su u sušionik na sušenje određeno vrijeme, a prije ponovnog vaganja slijedilo je hlađenje u eksikatoru. Takav postupak ponavljan je do postizanja konstantne mase uzorka. Udjel suhe tvari izražen je u postotku (Božanić i sur., 2010).

Udjel ukupne suhe tvari računao se prema izrazu:

$$\% \text{ suhe tvari} = \left( \text{zadnja odvaga} - \frac{\text{prazna posudica}}{\text{odvaga uzorka}} \right) \cdot 100 \quad [2]$$

### 3.2.1.5. Određivanje udjela pepela u mlijeku

Udjel pepela predstavlja udjel ukupnih mineralnih elemenata u uzorku, a određuje se spaljivanjem uzorka (Tratnik i Božanić, 2012).

Postupak:

Najprije su porculanski lončići za žarenje stavljeni u Muffolnu peć (LP-08, Instrumentaria, Hrvatska) na 550 °C. Nakon žarenja, lončići su ohlađeni u eksikatoru te izvagani na analitičkoj vagi (AB 104, Mettler Toledo, SAD). Nakon hlađenja, u lončice je dodano oko 10 g mlijeka, a lončići su zatim premješteni u sušionik (ST-01/02, Instrumentaria, Hrvatska) na sušenje. Poslije sušenja, uzorci su premješteni u Muffolnu peć na sušenje na 550 °C. Nakon određenog perioda, uzorci su izvađeni, ohlađeni i izvagani. Taj je postupak ponavljan sve dok se nije postigla konstantna masa. Spaljivanjem se uklanjaju organske tvari, a anorganske koje predstavljaju ukupne mineralne elemente u uzorku, zaostaju (Božanić i sur., 2010).

Udjel pepela, tj. mineralnih elemenata računao se prema izrazu:

$$\% \text{ pepela} = \left( \frac{\text{zadnja odvaga} - \text{prazan lončić}}{\text{odvaga uzorka}} \right) \cdot 100 \quad [3]$$

#### 3.2.1.6. Određivanje gustoće mlijeka

Gustoća mlijeka izmjerena je laktodenzimetrom. Menzura je do vrha napunjena mlijekom te je u nju uronjen laktodenzimetar. Nakon što se laktodenzimetar umirio, očitala se gustoća mlijeka (Božanić i sur., 2010).

#### 3.2.2. Proizvodnja kuhanog sira

Od ukupno 3 litre svakog pojedinog mlijeka, za proizvodnju sira korišteno je po 2,9 litara mlijeka za svaki sir (ostatak je izuzet za analizu mlijeka). Svježe nepasterizirano mlijeko zagrijavano je u loncu do temperature od oko 95 °C, uz konstantno miješanje kako ne bi došlo do zagorijevanja sadržaja lonca. Proces zagrijavanja vidi se na slikama 2 i 3. Nakon postizanja željene temperature, dodano je 2 % octa (58 mL), uz miješanje do koagulacije (slika 4). Kako bi se postigla bolja koagulacija i bistra, zelenkasta sirutka, u kravlje mlijeko dodano je dodatnih 10 mL octa, a u ovčje dodatnih 30 mL. Dobiveni gruš posoljen je s 2 % (58 g) soli te je prebačen u cjedilo s gazom kako bi se ocijedio pod vlastitom masom (slika 5). Gruš je nakon toga, s gazom prebačen u kalupe i opterećen utegom radi prešanja i izdvajanja ostatka sirutke (slika 6). Nakon odvajanja gruš, izmjeren je volumen dobivene sirutke. Tijekom prešanja, sir se nekoliko puta okretao, a sam proces trajao je oko 3 sata. Kad je sir dovoljno isprešan, izvađen je iz kalupa.





**Slika 2.** Zagrijavanje mlijeka (vlastita fotografija)



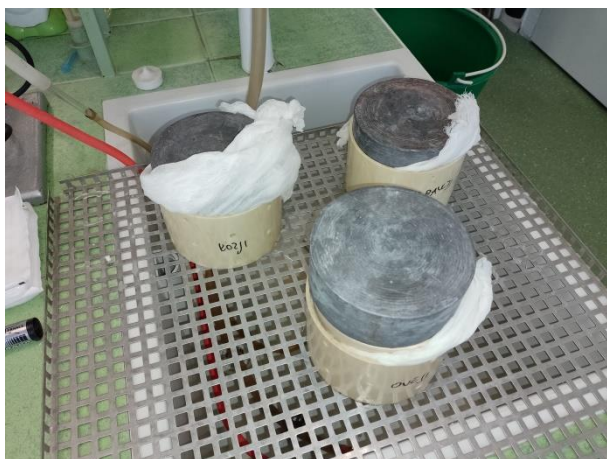
**Slika 3.** Zagrijavanje mlijeka (vlastita fotografija)



**Slika 4.** Kiselinska koagulacija mlijeka (vlastita fotografija)



**Slika 5.** Gruš kravljeg, ovčjeg i kozjeg mlijeka (s lijeva na desno, kravli, ovčji, kozji) (vlastita fotografija)



**Slika 6.** Prešanje sira (vlastita fotografija)

### 3.2.3. Analize sira

#### 3.2.3.1. Masa sira i volumen sirutke

Nakon što je sir proizveden, izvagana mu je masa, a zaostaloj sirutki izmjeren volumen. Za vaganje korištena je analitička vaga (AB 104, Mettler Toledo, SAD), a za mjerenje volumena plastična menzura volumena jedne litre.

#### 3.2.3.2. Određivanje aktivne kiselosti sira

Postupak:

Aktivna kiselost sira određivala se prvi, sedmi i četrnaesti dan nakon proizvodnje. U porculanski tarionik preneseni su odvagani sir i prokuhana voda (na 50 °C) u omjeru 3:10.

Smjesa je dobro homogenizirana, a zatim je provedeno mjerenje pH vrijednosti pH-metrom (WTW-Profiline pH 3110, Xylem Analytics, Njemačka). Elektroda pH-metra (prethodno uronjena u otopinu KCl-a), kao i kod ispitivanja mlijeka, isprana je destiliranom vodom, obrisana i uronjena u svaki od tri homogenizirana uzorka. Nakon što se ustalila na zaslonu uređaja, očitala se i zapisala pH vrijednost. Između mjerenja, elektroda je ponovno isprana destiliranom vodom i vraćena u otopinu KCl-a do sljedeće uporabe (Božanić i sur., 2010).

#### 3.2.3.3. *Određivanje titracijske kiselosti sira*

Korištena metoda je ponovno metoda po Soxhlet-Henkelu.

Postupak:

Najprije je odvagano 5 g svake vrste sira. Odvagani uzorci sira stavljeni su u porculanske tarionike te su homogenizirani s vodom na način kako je opisano u poglavlju 3.2.3.1. Homogenizirani uzorci preneseni su u Erlenmeyerove tikvice koje su dopunjene destiliranom vodom kako bi ukupni volumen tikvice bio 100 mL. Dodano je po 1 mL indikatora fenolftaleina u svaku tikvicu, zatim se dobivena smjesa titrirala 0,1 M otopinom NaOH do pojave blago ružičaste boje postojane oko 1 minutu. Nakon toga očitana je volumen NaOH utrošenog za neutralizaciju (Božanić i sur., 2010).

Titracijska kiselost računala se prema izrazu:

$$a \cdot 8 \cdot f = {}^{\circ}SH \quad [4]$$

gdje je  $a$  = mL 0,1 M NaOH utrošenih za neutralizaciju sira,  $f$  = faktor otopine natrijeve lužine (NaOH) = 0,1 mol/L = 1

#### 3.2.3.4. *Određivanje udjela mliječne masti u siru*

Udjel mliječne masti u siru određivao se metodom po Gerber-Sieffeld-Teichertu.

Postupak:

Najprije je odvagano 2-2,5 g sira. Uzorci sira usitnjeni su pomoću tarionika i tučka nakon čega su premješteni u staklene čašice. U čašice je dodano po 10 mL sumporne kiseline. Uzorci su zatim stavljeni u vodenu kupelj, uz miješanje, kako bi se sir otopio. Sadržaj čašice je zatim premješten u butirometar za mlijeko uz ispiranje čašice sumpornom kiselinom, pazeći da ukupni volumen sadržaja u butirometru ne prijeđe 19 mL. Dodano je još 1 mL izoamilnog

alkohola. Butirometar je začepljen, a svi uzorci prebačeni su na centrifugiranje na 5 minuta, nakon čega je očitana volumena s butirometra (Božanić i sur., 2010).

Udjel mliječne masti u siru računao se prema izrazu:

$$\% \text{ mliječne masti u siru} = \frac{m \times 11,3}{A} \cdot 100 \quad [5]$$

gdje je  $m$  – očitana postotak masti s butirometra, a  $A$  masa uzorka sira u gramima

#### 3.2.2.5. Određivanje udjela suhe tvari u siru

Postupak:

Prazne aluminijske posudice najprije su zagrijane u sušioniku (ST-01/01, Instrumentaria, Hrvatska) na temperaturi od 102 °C i to tako da se poklopac naslonio na aluminijsku posudicu u sušioniku. Zagrijavanje je trajalo 30 min, nakon čega su posudice izvađene i premještene u eksikator na hlađenje. Nakon hlađenja, posudice su izvagane na analitičkoj vazi (AB 104, Mettler Toledo, SAD) te je u svaku praznu posudicu dodano 2-2,5 g uzorka sira. Posudice s uzorcima sira vraćene su u sušionik na sušenje određeno vrijeme, a prije ponovnog vaganja slijedilo je hlađenje u eksikatoru. Takav postupak ponavljan je do postizanja konstantne mase uzorka. (Božanić i sur., 2010).

Udjel ukupne suhe tvari računao se prema izrazu:

$$\% \text{ suhe tvari} = \left( \text{zadnja odvaga} - \frac{\text{prazna posudica}}{\text{odvaga uzorka}} \right) \cdot 100 \quad [2]$$

#### 3.2.2.6. Određivanje udjela pepela u siru

Postupak:

Izvagano je i homogenizirano 3-3,5 g uzoraka sira. Uzorci su zatim stavljeni u porculanske lončice prethodno izarene u Muffolnoj peći (LP-08, Instrumentaria, Hrvatska) na 550 °C, ohlađene u eksikatoru i izvagane na analitičkoj vazi (AB 104, Mettler Toledo, SAD). Nakon toga, lončiči s uzorcima premješteni su u sušionik (ST-01/02, Instrumentaria, Hrvatska) na sušenje. Poslije sušenja, uzorci su premješteni u Muffolnu peć na sušenje na 550 °C. Nakon određenog perioda, uzorci su izvađeni, ohlađeni i izvagani. Taj je postupak ponavljan sve do postizanja konstantne mase (Božanić i sur., 2010).

Udjel pepela, tj. mineralnih elemenata računao se prema izrazu:

$$\% \text{ pepela} = \left( \frac{\text{zadnja odvaga} - \text{prazan lončić}}{\text{odvaga uzorka}} \right) \cdot 100 \quad [3]$$

### 3.2.2.7. Određivanje udjela NaCl-a u siru

Za određivanje udjela NaCl-a u siru korištena je metoda po Mohru.

Postupak:

Izvagano je po 2 g (+/- 0,01 g) svakog uzorka sira. Uzorci su homogenizirani u tarioniku s tučkom s 2 do 3 mL tople vode, nakon čega je homogenizirana smjesa kvantitativno prebačena u odmjernu tikvicu, a tikvica je dopunjena do oznake destiliranom vodom. Zatvorena tikvica stavljena je u vodenu kupelj, s povremenim dizanjem čepa kako ne bi došlo do prsnuća zbog prevelikog tlaka. Nakon što je otopina u tikvici 15 minuta ključala, maknuta je iz vodene kupelji i stavljena je na hlađenje. Ohlađena otopina profiltrirana je preko filter papira u Erlenmeyerovu tikvicu. Filtratu je zatim izmjerena pH vrijednost i namještena na otprilike vrijednost 10. Ukoliko je filtrat bio kiseo, neutraliziran je s NaOH. Otpipetirano je 25 mL filtrata, dodano 2-3 kapi zasićene otopine K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (indikator) te se provodila titracija s 0,1 M otopinom AgNO<sub>3</sub> sve dok otopina nije promijenila boju. Očitana je vrijednost utrošene koncentracije AgNO<sub>3</sub>.

Udjel soli u siru računao se prema sljedećem izrazu:

$$w (\text{NaCl}) = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad [6]$$

pri čemu je  $m_1 = 4 \times c(\text{AgNO}_3) (\text{mol/m}^3) \times V_s (\text{AgNO}_3) (\text{m}^3) \times M (\text{NaCl}) (\text{kg/mol})$ , a  $m_2$ -masa uzorka

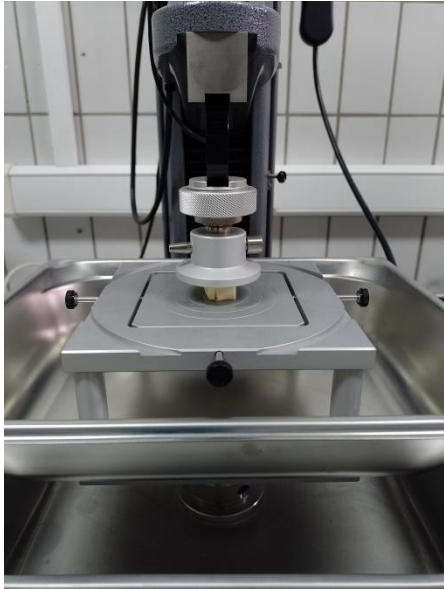
### 3.2.2.8. Određivanje teksture sira

Tekstura uzoraka kuhanog sira određena je teksturometrom (Ametek Lloyd Instruments Ltd., UK) s ćelijom od 50 kg.

Postupak:

Od svakog uzorka sira izrezane su dvije kockice veličine 1 cm<sup>3</sup> (slika 8). Uzorci su komprimirani dva puta do 50 % deformacije (50 % visine uzorka) brzinom od 0,002 m/s.

Rezultati su obrađeni programom NexygenPlus, a parametri koji su se određivali su: tvrdoća, adhezivna sila, kohezivnost, adhezivnost (Nmm), gumenost, odgođena elastičnost (mm), žvakljivost (Nmm), otpornost, lom i vlaknastost (mm). Slikom 7. prikazan je uređaj teksturometar tijekom pritiskanja uzorka sira.



**Slika 7.** Određivanje teksture pomoću teksturometra (vlastita fotografija)

#### 3.2.2.9. Određivanje boje sira

Određivanje boje sira vršilo se CM-3500d kolorimetrom. Za određivanje boje koristila se maska otvora 8 mm, a mjerenja su provedena u SCE (Specular Component Excluded) modu.

Postupak:

Prije mjerenja uređaj je kalibriran za masku otvora 8 mm. Uzorak je postavljen na otvor maske pri čemu je izmjerena reflektancija u vidljivom području te  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti. Obrada podataka vršena je u SpectraMagicNX programu.

$\Delta E^*$  odnosno, odstupanje od referentne boje (tablica 4) računalo se prema formuli:

$$\Delta E^* = \sqrt{[(L^* - L^*_{ref})^2 + (a^* - a^*_{ref})^2 + (b^* - b^*_{ref})^2]} \quad [7]$$

pri čemu je:

$L^*$  - svjetlina boje ispitivanog uzorka u  $L^*a^*b^*$  sustavu

$a^*$  - parametar boje ispitivanog uzorka \*

$b^*$  - parametar boje ispitivanog uzorka

$L^*_{ref}$  – svjetlina boje referentnog uzorka

$a^*_{ref}$  – parametar boje referentnog uzorka

$b^*_{ref}$  – parametar boje referentnog uzorka

**Tablica 4.** Značenje razlika među određenim  $\Delta E^*$  vrijednostima (Mokrzycki i Tatol, 2011)

$\Delta E^*$	Značenje
0-0,5	Razlike u tragovima
0,5-1,5	Mala razlika
1,5-3,0	Primjetna razlika
3,0-6,0	Značajna razlika
6,0-12,0	Velika razlika
>12,0	Vrlo velika razlika



**Slika 8.** Uzorci sireva pripremljeni za mjerenje teksture i boje (vlastita fotografija)

### 3.2.2.10. Senzorska analiza sira

Senzorska procjena hrane dio je analize prehrambenih proizvoda u kojoj su mjerni instrumenti ljudska osjetila (Filajdić i sur., 1988).

Senzorsko ocjenjivanje sira provedeno je 1., 7. i 14. dan nakon proizvodnje, a sir se za to vrijeme čuvao u hladnjaku. Ocjenjivali su se izgled, boja, stanje (struktura) tijesta, presjek, miris i okus, prema obrascu prikazanom u tablici 5.

**Tablica 5.** Obrazac za senzorsku analizu kuhanog sira

Svojstvo i opis svojstva	Max broj bodova
Izgled (snježno bijeli, žuti, homogeni sir uz mogućnost manjih pukotina u teksturi)	2
Boja (porculansko bijela, snježno bijela, žućkasta, zelenkasta)	1
Stanje (struktura) tijesta (homogena, zrnata)	2
Presjek (homogen, moguće manje pukotine u siru)	3
Miris (kiselkasto mliječni, blago pikantan)	2
Okus (kiseli i slani okus, lagano pikantan okus)	10
Ukupni	20

## 3.2. OBRADA PODATAKA

Rezultati istraživanja obrađeni su u programu Microsoft Excel 2010.



## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

Cilj ovog rada bio je proizvesti te analizirati fizikalno-kemijski sastav, boju, teksturu te senzorske karakteristike kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira. Na temelju rezultata analiza potrebno je definirati razlike između ove tri vrste sira.

Prije same proizvodnje kuhanog sira, provedene su analize mlijeka kako bi se utvrdilo je li mlijeko ispravno i pogodno za proizvodnju sira. Ispitani su aktivna i titracijska kiselost (tablica 6), udjel suhe tvari, mliječne masti i pepela te gustoća mlijeka (tablica 7).

Nakon njegove proizvodnje, na siru su ispitane masa (slika 9), aktivna (tablica 8) i titracijska (tablica 9) kiselost, udjel suhe tvari (tablica 10), mliječne masti (tablica 11), pepela (tablica 12) i soli (tablica 13), boja (slika 11 i 12, tablica 15), tekstura (tablica 14) i senzorske karakteristike (slika 13, 14 i 15).

### **4.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA MLJEKA**

#### **4.1.1. Aktivna i titracijska kiselost**

Najprije se određivala aktivna i titracijska kiselost kako bi se isključila mogućnost ukiseljenog, odnosno pokvarenog mlijeka. U tablici 6 navedeni su rezultati, odnosno pH i °SH vrijednosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka, zajedno sa svojim referentnim vrijednostima određenim Pravilnikom o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (Pravilnik, 2020). Može se vidjeti kako su i pH i °SH vrijednosti svih triju vrsta mlijeka unutar referentnih granica. Kravlje mlijeko imalo je najveću pH vrijednost, dok je ovčje mlijeko imalo najveću °SH vrijednost, što se podudara i s rezultatima koje su Kanwal i sur. (2004) dobili u svojem istraživanju. Također, može se zaključiti kako između ove dvije kiselosti ne postoji izravna veza.

**Tablica 6.** pH i °SH vrijednosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

	<b>Kravlje mlijeko</b>	<b>Kozje mlijeko</b>	<b>Ovčje mlijeko</b>
<b>pH vrijednost</b>	6,74	6,70	6,72
<b>Referentna pH vrijednost (Pravilnik, 2020)</b>	6,50-6,70	6,40-6,70	6,50-6,80
<b>°SH vrijednost</b>	6,70	8,00	11,80
<b>Referentna °SH vrijednost (Pravilnik, 2020)</b>	6,00-6,80	6,50-8,00	8,00-12,00

#### 4.1.2. Fizikalno-kemijski sastav mlijeka

Sušenjem uzoraka do konstantne mase utvrđeni su udjeli suhe tvari triju vrsta mlijeka. Ovčje mlijeko imalo je najveći udjel suhe tvari (tablica 7) što je i očekivano prema literaturi (Tratnik i Božanić, 2012, Kanwal i sur., 2004).

Udjel mliječne masti u mlijeku određen je metodom po Gerberu. Najveći udjel mliječne masti imalo je ovčje, a najmanji kozje mlijeko, što je ponovno u korelaciji s istraživanjem Kanwal i sur. (2004).

Udjeli pepela nisu se znatno razlikovali kod pojedinih vrsta mlijeka. Najveći udjel pepela imalo je kozje (s razlikom od 0,04 % prema ovčjem), a najmanji kravlje mlijeko. Prema Tratnik i Božanić (2012), ovčje i kozje mlijeko imaju otprilike isti udjel pepela, dok kravlje ima nešto manje.

Od fizikalnih svojstava mlijeka, određivana je još gustoća. Prema rezultatima, vidljivo je da kozje mlijeko ima najmanju gustoću, a ovčje najveću te je to u skladu s literaturom (Božanić i sur., 2018). Prema Pravilniku (Pravilnik, 2020), kravlje mlijeko ne smije imati gustoću manju od 0,001028 kg/m<sup>3</sup>, kozje manju od 0,001024 kg/m<sup>3</sup>, a ovčje manju od 0,001034 kg/m<sup>3</sup>. Kravlje i kozje mlijeko korišteno u analizi u skladu je s vrijednostima u Pravilniku, no ovčje mlijeko je nešto ispod granične vrijednosti. Razlog tome mogla bi biti nedovoljna homogeniziranost mlijeka ili pak utjecaj stadija laktacije ili nekog drugog čimbenika koji utječe na fizikalna svojstva mlijeka (Božanić i sur., 2018).

Gustoća te udjeli suhe tvari, mliječne masti i pepela u kravljem, kozjem i ovčjem mlijeku prikazani su u tablici 7.

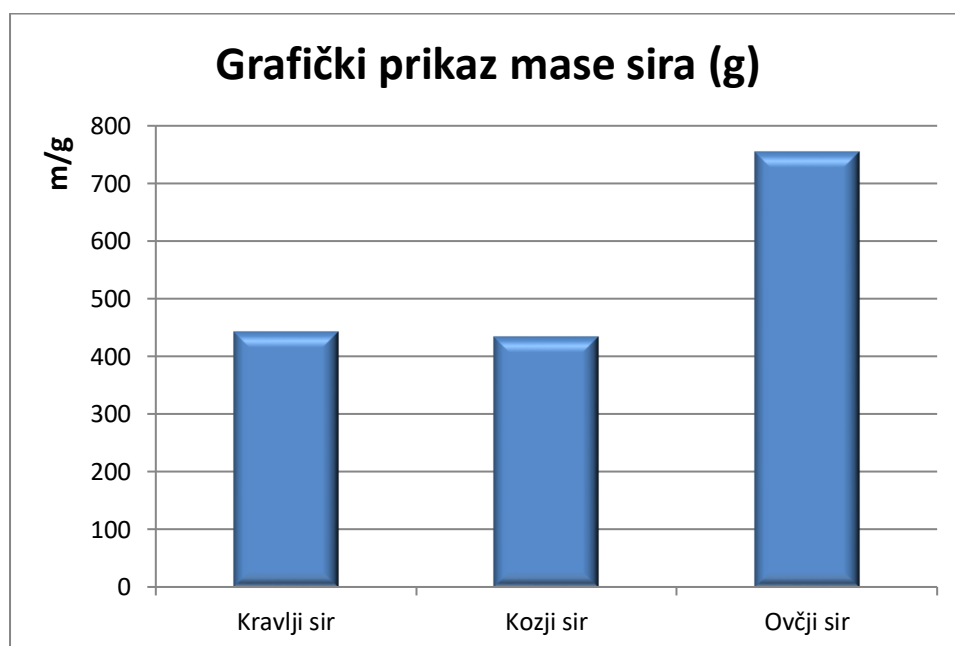
**Tablica 7.** Gustoća, udjel suhe tvari, mliječne masti i pepela u uzorcima mlijeka

	<b>Gustoća (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Suha tvar (%)</b>	<b>Mliječna mast (%)</b>	<b>Pepeo (%)</b>
Kravlje mlijeko	0,001030	13,69	4,7	0,73
Kozje mlijeko	0,001025	13,96	4,1	0,81
Ovčje mlijeko	0,001032	23,48	7,8	0,77

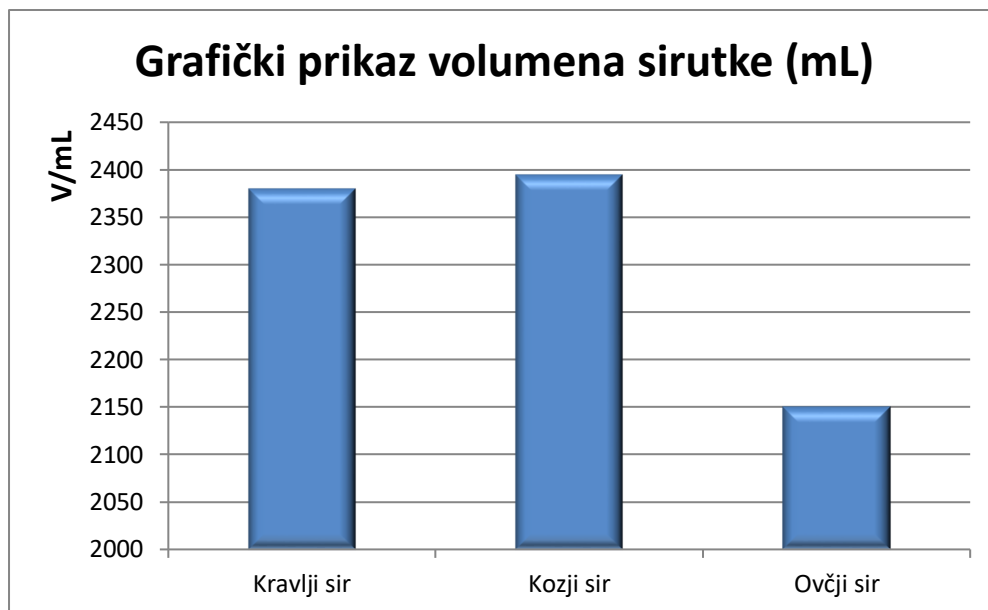
#### 4.2. MASA KUHANOG SIRA I VOLUMEN SIRUTKE

Nakon odvajanja sirutke od gruša, izmjeren je njezin volumen. Najveći volumen imala je sirutka dobivena od kozjeg mlijeka, zatim kravlja te ovčja sirutka. Sukladno tome, najveću masu imao je ovčji sir, a najmanju kozji. Antunac i Lukač Havranek (1999) u svojem su radu iznijeli zaključak kako ovčje mlijeko zbog veće količine proteina ima bolja koagulacijska svojstva, a samim tim bolji prinos od kravljeg i kozjeg mlijeka, što odgovara rezultatima ovog rada.

Na slici 9 grafički je prikazana masa dobivenih sireva, a na slici 10 volumen sirutke.



**Slika 9.** Grafički prikaz mase sira (g) od različitih vrsta mlijeka (kravljeg, kozjeg, ovčjeg)



**Slika 10.** Grafički prikaz volumena sirutke (mL) izdvojene u proizvodnji sira od različitih vrsta mlijeka (kravljeg, kozjeg, ovčjeg)

#### 4.3. AKTIVNA I TITRACIJSKA KISELOST KUHANOG SIRA

Kiselost kuhanog kravljeg, kozjeg i ovčjeg sira određivana je mjerenjem aktivne kiselosti koja se izražava koncentracijom vodikovih iona (pH vrijednost) te titracijskom kiselosti koja predstavlja stupanj kiselosti mlijeka i mliječnih proizvoda titriranih pomoću NaOH uz indikator fenolftalein. Aktivna i titracijska kiselost kuhanog sira određivane su 1., 7. i 14. dan nakon proizvodnje. U tablicama 8 i 9 prikazani su rezultati mjerenja pH i °SH za kravlji, kozji i ovčji kuhani sir.

**Tablica 8.** Aktivna kiselost (pH) kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira

	1. dan nakon proizvodnje	7. dan nakon proizvodnje	14. dan nakon proizvodnje
ovčji sir	5,92	5,90	5,86
kozji sir	5,88	5,88	5,83
kravlji sir	5,98	5,95	5,88

Iz rezultata je vidljivo kako se pH vrijednosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg sira značajno ne razlikuju te kako je pH sireva u laganom padu s obzirom na vrijeme čuvanja sireva.

**Tablica 9.** Titracijska kiselost ( $^{\circ}\text{SH}$ ) kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira

	<b>1. dan nakon proizvodnje</b>	<b>7. dan nakon proizvodnje</b>	<b>14. dan nakon proizvodnje</b>
ovčji sir	48,8	48,0	46,4
kozji sir	44,0	40,8	43,2
kravlji sir	46,4	45,6	44,8

Titracijska kiselost najveća je kod ovčjeg sira, a najmanja kod kozjeg. Kao i aktivna, i titracijska se kiselost s vremenom čuvanja malo smanjila. Iz rezultata je vidljivo da ne postoji proporcionalna veza između ove dvije kiselosti.

#### **4.4. UDJEL SUHE TVARI U KUHANOM SIRU**

Udjel suhe tvari u siru važan je pokazatelj njegove kvalitete, a uvjetuje i njegovu teksturu i konzistenciju. Udjel vode pokazatelj je trajanja procesa zrenja, dok nedovoljna količina vode smeta stvaranju normalnog okusa i mirisa, tijesto čini žilavijim i usporava proces zrenja (Gal, 1964). U tablici 10 može se vidjeti kako ovčji sir ima najveći udjel suhe tvari, dok kozji sir ima najmanji. Za ovčji sir to je i očekivano s obzirom na veći udjel suhe tvari i u mlijeku.

**Tablica 10.** Udjel suhe tvari u kravljem, kozjem i ovčjem kuhanom siru

	<b>Kravlji sir</b>	<b>Kozji sir</b>	<b>Ovčji sir</b>
Udjel suhe tvari (%)	52,64	48,63	55,56

Prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sireva (Pravilnik, 2009), a gledajući udjel suhe tvari, odnosno u ovom slučaju vode, u bezmasnoj tvari sira, kravlji, kozji i ovčji sir proizvedeni i korišteni u ovom radu, spadaju u kategoriju mekih sireva.

#### **4.5. UDJEL MLIJEČNE MASTI U KUHANOM SIRU**

Udjel masti važan je sastojak sira jer utječe na okus, aromu, boju te konzistenciju sira. Mliječna mast u siru analizirala se 1. i 14. dan nakon njegove proizvodnje. Udjeli masti izmjereni na kravljem, kozjem i ovčjem siru prikazani su u tablici 11. Najveći udjel mliječne masti imao je kravlji sir, usprkos očekivanjima kako će to biti ovčji sir zbog većeg udjela mliječne masti u ovčjem mlijeku. Razlog tome može biti neujednačena veličina globula mliječne masti u uzorcima sireva i izdvajanje većih u sirutku zbog nemogućnosti ugradnje u

3D mrežu proteina prilikom nastanka grušā ili moguća greška u analizi. Udjel mliječne masti 14. dan nakon proizvodnje malo je veći od udjela 1. dan nakon proizvodnje.

Prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sireva (Pravilnik, 2009), a gledajući udjel mliječne masti, kravli sir korišten u analizama ovog rada spada u kategoriju masnih sireva, dok kozji i kravli sir spadaju u polumasne sireve.

**Tablica 11.** Udjel mliječne masti (%) u kravljem, ovčjem i kozjem kuhanom siru

Udjel mliječne masti (%)		
	1. dan nakon proizvodnje	14. dan nakon proizvodnje
Kravli sir	25,12	27,84
Kozji sir	22,24	23,42
Ovčji sir	24,43	25,69

#### 4.6. UDJEL PEPELA U KUHANOM SIRU

Udjel pepela najveći je u kozjem siru, slijedi ovčji te naposljetku kravli sir (tablica 12). Rezultati udjela pepela u siru u korelaciji su s rezultatima udjela pepela u mlijeku, gdje kozje mlijeko ima najviše, a kravlje najmanje pepela.

**Tablica 12.** Udjel pepela (%) u kravljem, kozjem i ovčjem kuhanom siru

	Kravli sir	Kozji sir	Ovčji sir
Udjel pepela (%)	1,99	2,61	2,45

#### 4.7. UDJEL NaCl-A U KUHANOM SIRU

Tablica 13 prikazuje rezultate analize udjela kuhinjske soli u uzorcima sireva. Udjel soli analiziran je 1., 7. i 14. dan nakon proizvodnje sira.

**Tablica 13.** Udjel NaCl-a (%) u kravljem, kozjem i ovčjem kuhanom siru

Udjel NaCl-a (%)			
	1. dan nakon proizvodnje	7. dan nakon proizvodnje	14. dan nakon proizvodnje
Kravlji sir	1,10	1,16	1,16
Kozji sir	1,52	1,52	1,51
Ovčji sir	1,16	1,17	1,17

Unatoč tome što je u proizvodnji svake vrste sira dodana jednaka količina soli, konačan udjel soli u sirevima se razlikuje. Kozji sir ima najveći, dok kravlji i ovčji sir imaju približno jednake udjele soli. Razlog tome jest taj što kozje mlijeko prirodno sadrži veću količinu soli od kravljeg i ovčjeg (Zamberlin i sur., 2012 ) što mu daje blago slankast okus. Udjeli soli nisu se značajno mijenjali unutar 14 dana, što znači da je udjel soli u siru stalan.

#### **4.8. TEKSTURA KUHANOG SIRA**

Tekstura kao manifestacija nekih reoloških svojstava namirnice jedna je od osnovnih organoleptičkih svojstava, te ima vrlo važnu ulogu pri rukovanju, obradi i ponašanju namirnica. Potrošačima je također tekstura jedan od važnijih parametara kojim se rukovode prilikom odabira proizvoda (Karlović i sur., 2009).

Teksturu hrane opisuju mehanička svojstva koja se odnose na reakciju proizvoda na naprezanje pa se u glavne komponente određivanja takvih svojstava ubrajaju tvrdoća, kohezivnosti, viskoznost, elastičnost i adhezivnost. Za opisivanje teksture hrane koriste se i svojstva poput konzistencije, sočnosti, žvackljivosti, lakoće gutanja, hrskavosti, topivosti, sipkosti i brojna druga, a sve ovisno o vrsti hrane koja se ispituje.

Tekstura proizvedenog sira rezultat je kombinacije većeg broja faktora i ovisi o vrsti sira koji će biti obrađen, emulgirajućim solima, vodi, temperaturi, agitaciji, trajanju obrade, dodatku mliječnih ili nemliječnih sastojaka i sl. (Dimitreli i Thomareis, 2007). Uvjeti čuvanja sira također imaju utjecaj na svojstvo teksture, koja je odlučujući faktor izgleda i prihvatljivosti sira (Juan i sur., 2007).

Tablicom 14 prikazani su rezultati analize parametara teksture kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira (tvrdoća, adhezivna sila, adhezivnost, kohezivnost, gumenost, žvackljivost, otpornost, lom i žilavost).

Iz rezultata je vidljivo kako je tvrdoća najveća kod ovčjeg sira, a najmanja kod kozjeg, što je bilo očekivano te se podudara i s zapažanjima ispitanika senzorske analize.

Kohezivnost, odnosno, mjera unutarnjih sila koje uzorak drže povezanim nije se značajnije mijenjala kroz vrijeme. Najveću kohezivnost pokazao je kravlji sir (kroz svih 14 dana), dok je najmanju pokazao ovčji sir 14. dan ispitivanja.

Adhezivnost uzorka definira se kao površina iznad krivulje odnosa sile i vremena u četvrtom kvadrantu. Predstavlja rad potreban za savladavanje sila adhezije između materijala sonde i uzorka (Karlović i sur., 2009). Nije se mijenjala prema nekom određenom uzorku, a najveća je zabilježena kod uzorka kozjeg sira 14. dan, a najmanja kod ovčjeg sira prvi dan.

Gumenost predstavlja energiju potrebnu za dezintegraciju krute i polukrute hrane do mjere pri kojoj je pogodna za gutanje. Najveća je zabilježena kod ovčjeg sira prvi dan mjerenja, a najmanja kod kozjeg sira 14. dan.

Žvakljivost se definira kao energija koju je potrebno utrošiti za žvakanje. Najveću je pokazao uzorak ovčjeg, a najmanju uzorak kozjeg sira.

Najveća vrijednost loma izmjerena je kod ovčjeg sira 14. dan analize, što je u korelaciji sa zapažanjima ispitanika senzorske analize o sušem i zrnatijem tijestu ovog sira. Najmanju vrijednost loma imao je ovčji sir prvi dan.

Najveću žilavost pokazao je kravlji sir prvi dan, najmanju ovčji sir posljednji dan mjerenja, dok otpornost nije značajno varirala među uzorcima.



**Tablica 14.** Rezultati analize teksturalnih svojstava

Uzorak	Dan	Tvrdoća (N)	Adhezivna sila (N)	Kohezivnost	Adhezivnost (Nmm)	Gumenost (N)	Žvackljivost (Nmm)	Otpornost	Lom (N)	Žilavost (mm)
<b>Kravlji sir</b>	1.	35,73 ± 4,83	-0,04 ± 0,02	0,52 ± 0,01	-0,15 ± 0,10	20,61 ± 0,64	103,87 ± 1,27	0,46 ± 0,02	38,45 ± 2,19	4,40 ± 0,55
	14.	28,89 ± 6,00	-0,92 ± 0,03	0,52 ± 0,00	0,93 ± 0,34	16,72 ± 3,30	87,84 ± 18,36	0,47 ± 0,00	30,83 ± 5,15	2,18 ± 0,27
<b>Kozji sir</b>	1.	10,84 ± 4,00	-0,24 ± 0,04	0,36 ± 0,03	0,39 ± 0,15	4,85 ± 0,62	21,14 ± 4,79	0,31 ± 0,03	12,69 ± 0,35	3,87 ± 1,61
	14.	10,47 ± 2,09	-0,43 ± 0,02	0,40 ± 0,01	1,01 ± 0,18	4,52 ± 0,19	19,12 ± 2,28	0,36 ± 0,00	11,01 ± 0,73	2,97 ± 0,31
<b>Ovčji sir</b>	1.	42,98 ± 8,63	-0,04 ± 0,04	0,51 ± 0,02	0,08 ± 0,06	25,56 ± 0,08	143,2 ± 3,22	0,42 ± 0,02	1,97 ± 0,09	2,37 ± 1,36
	14.	43,41 ± 9,40	-0,16 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,29 ± 0,13	16,91 ± 1,17	100,15 ± 3,78	0,34 ± 0,03	46,23 ± 2,17	1,68 ± 0,14

#### 4.9. BOJA KUHANOG SIRA

U tablici 15 prikazani su rezultati analize boje kravljjeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira čuvanih u hladnjaku tijekom 14 dana. Prikazane su srednje vrijednosti dvaju mjerenja s pripadajućim standardnim devijacijama.

**Tablica 15.**  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti za kravljji, kozji i ovčji kuhani sir unutar 14 dana

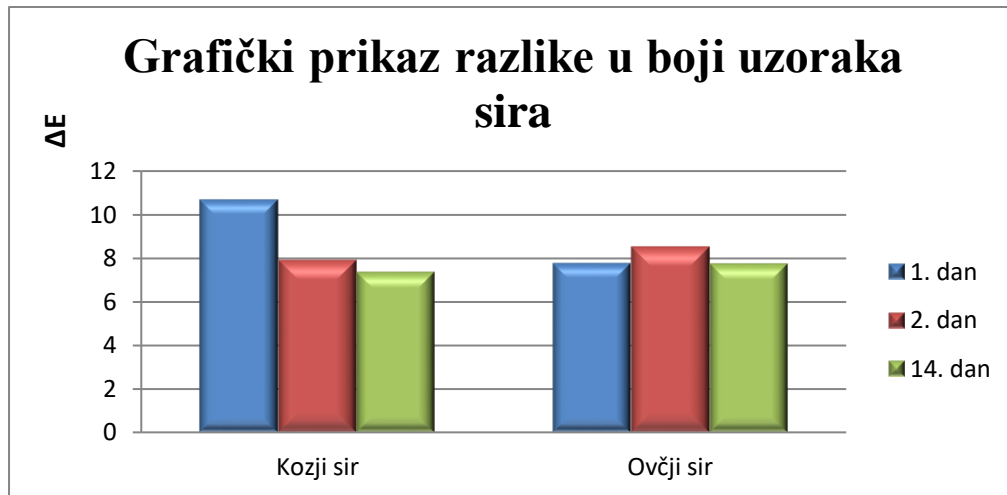
UZORAK		$L^*$	$a^*$	$b^*$
Kraavlji sir	1.dan	$86,75 \pm 0,31$	$-2,22 \pm 0,06$	$17,87 \pm 1,57$
	7.dan	$88,69 \pm 1,75$	$-2,25 \pm 0,18$	$15,37 \pm 0,37$
	14.dan	$85,65 \pm 0,78$	$-2,21 \pm 0,25$	$18,47 \pm 0,17$
Kozji sir	1.dan	$92,22 \pm 0,13$	$-2,18 \pm 0,11$	$8,67 \pm 0,46$
	7.dan	$92,72 \pm 0,08$	$-2,28 \pm 0,07$	$8,55 \pm 0,32$
	14.dan	$87,53 \pm 1,72$	$-2,13 \pm 0,04$	$11,35 \pm 1,40$
Ovčji sir	1.dan	$81,09 \pm 0,20$	$-4,24 \pm 0,03$	$12,91 \pm 0,17$
	7.dan	$83,74 \pm 0,56$	$-3,91 \pm 0,30$	$11,7 \pm 0,94$
	14.dan	$79,04 \pm 0,69$	$-4,00 \pm 0,13$	$14,85 \pm 0,11$

Svi uzorci sira imali su visoke vrijednosti parametra  $L^*$  (što je veća  $L^*$  vrijednost, boja je svjetlija) što govori da je sir svijetao što je tipično za kuhani sir. U svim uzorcima sira između 1. i 7. dana vidljiv je mali pad, a između 7. i 14. dana rast  $L^*$  vrijednosti, što nam govori da svjetlina sira tijekom čuvanja najprije pada, a zatim raste. Kozji sir imao je najveću  $L^*$  vrijednost, što znači da je najsvjetliji od proizvedenih sireva. Ovčji sir imao je najmanju  $L^*$  vrijednost. To se može vidjeti i golim okom na slici 10.

Parametar  $a^*$  predstavlja raspon boje od zelene (negativne vrijednosti) do crvene (pozitivne vrijednosti), dok parametar  $b^*$  predstavlja raspon boje od plave (negativne vrijednosti) do žute (pozitivne vrijednosti). Kako se kod svih uzoraka parametar  $a^*$  nalazi u negativnom području, a parametar  $b^*$  gotovo kod svih iznosi više od 10 može se zaključiti kako svi uzorci imaju zeleni ton i žućkastu nijansu.

Na slici 10 prikazana su odstupanja u boji uzoraka kozjeg i ovčjeg sira u odnosu na referentni (kravljji) uzorak, 1., 7. i 14. dan nakon njihove proizvodnje. Najveće odstupanje pokazao je kozji sir 1. dan nakon proizvodnje, a najmanje također kozji sir, ali 14. dan. Odstupanje u boji kozjeg sira kroz vrijeme se smanjilo, dok se odstupanje ovčjeg sira najprije malo povećalo, a

zatim smanjilo. Generalno gledano vrijednosti odstupanja u boji, kod svih uzoraka razlika je velika (tablica 4).



**Slika 11.** Grafički prikaz razlike u boji uzoraka sira (lijevo vrijednosti za kozji, desno za ovčji sir, uspoređivano s kravljim sirom)



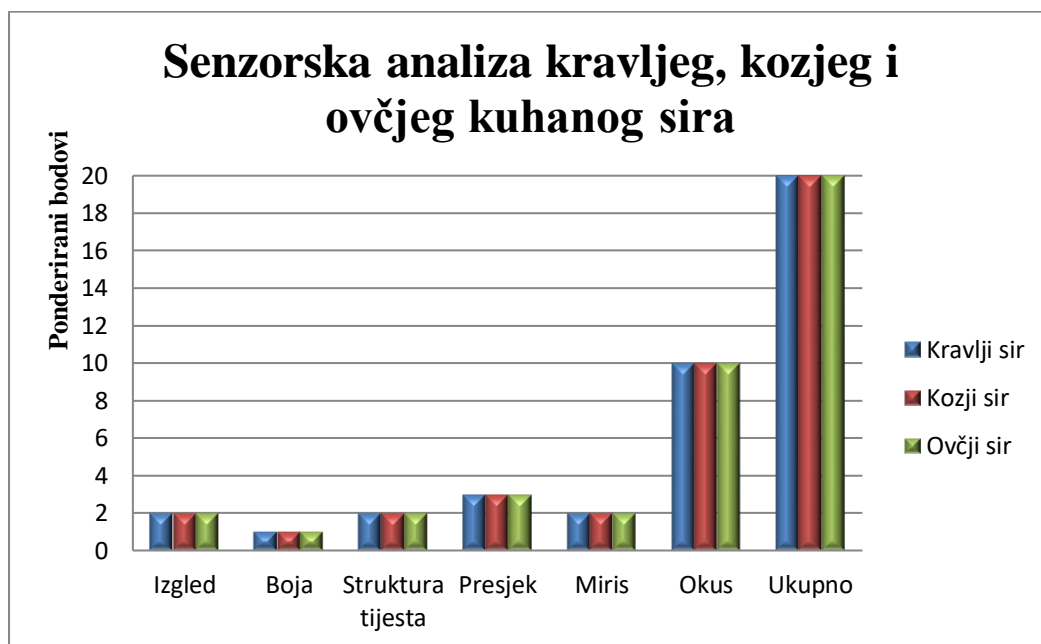
**Slika 12.** Proizvedeni uzorci sireva (vlastita fotografija)

Na slici 12 krajnje lijevi uzorak jest kozji sir, krajnje desni kravljji, a gornji ovčji sir.

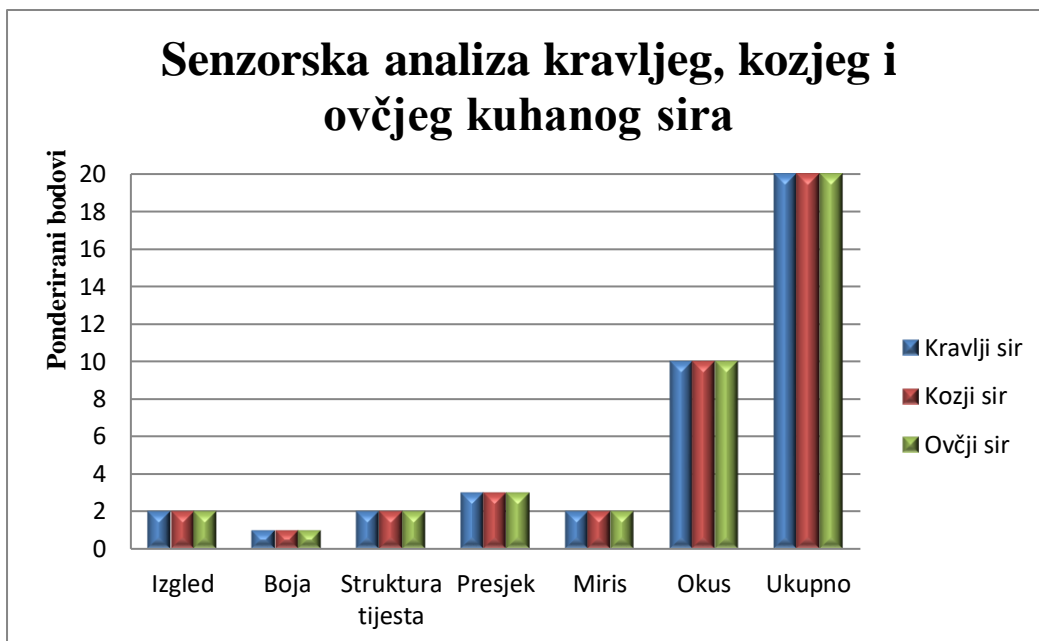
#### 4.10. SENZORSKA ANALIZA KUHANOG SIRA

Senzorska analiza kuhanih sireva provodila se 1., 7. i 14. dan nakon njihove proizvodnje. Ocjenjivali su se izgled, boja, miris, okus i presjek sira te struktura tijesta.

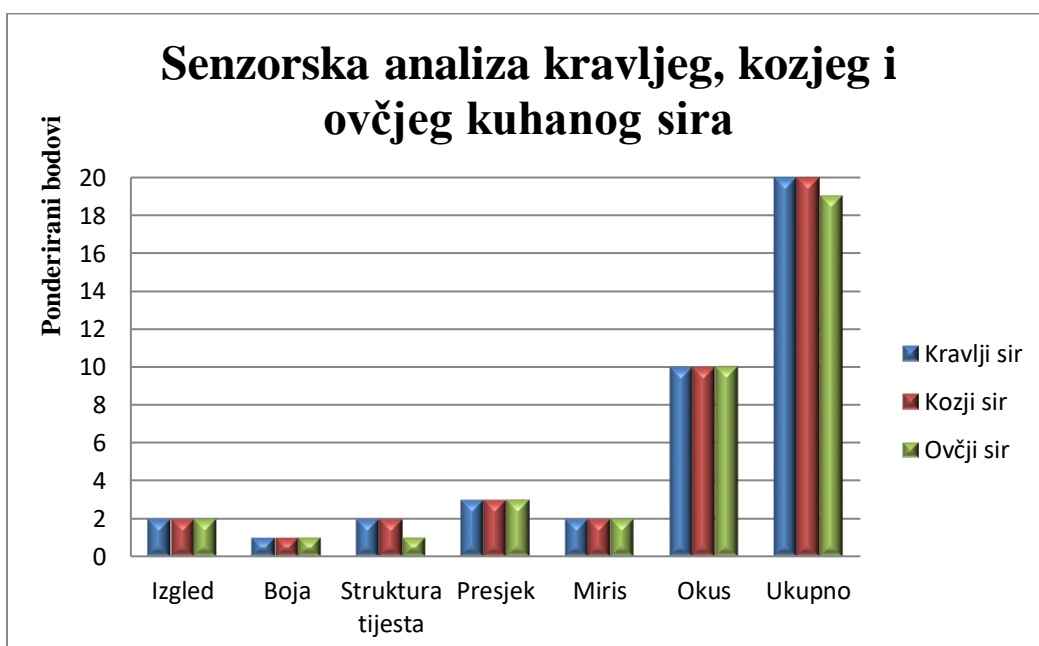
Na slikama 12, 13 i 14 prikazane su ocjene pojedinačnih svojstava kao i ukupna ocjena kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira 1., 7. i 14. dan nakon proizvodnje. Kravlji i kozji sir dobili su maksimalan broj bodova u svim pojedinačnim svojstvima, sva tri dana ispitivanja, a samim tim i maksimalan ukupan broj bodova (20). Ispitanici su zamijetili kako je kozji sir mekši u odnosu na ostale te kako se osjeća slanost u odnosu na kravlji i ovčji sir, no to mu nije smanjilo ocjenu. Ovčji sir dobio je maksimalan broj bodova u svim pojedinačnim svojstvima 1. i 7. dan ispitivanja, no 14. dan ispitivanja stanje (struktura) tijesta ocjenjena je nižom ocjenom zbog zamijećene suhoće i zrnatosti.



**Slika 13.** Grafički prikaz senzorske analize kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira 1. dan nakon proizvodnje



**Slika 14.** Grafički prikaz senzorske analize kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira 7. dan nakon proizvodnje



**Slika 15.** Grafički prikaz senzorske analize kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira 14. dan nakon proizvodnje

## 5. ZAKLJUČCI

1. Ovčji sir imao je značajno veću masu od kravljeg i kozjeg zbog većeg udjela proteina i boljih koagulacijskih svojstava.
2. pH vrijednosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg kuhanog sira ne razlikuju se značajno zbog male razlike u pH vrijednosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka. Ipak, najveću pH vrijednost imao je kravljji sir, a najmanju kozji. Titracijska kiselost najveća je kod ovčjeg sira. Između navedene dvije kiselosti nema korelacije.
3. Ovčji sir imao je najveći udjel suhe tvari, zbog najvećeg udjela suhe tvari u mlijeku. Prema dobivenim rezultatima, a s obzirom na udjel bezmasne suhe tvari u siru, proizvedeni kravljji, kozji i ovčji sir mogu se svrstati u skupinu mekih sireva.
4. Najveći udjel mliječne masti imao je kravljji sir, unatoč tome što je ovčje mlijeko imalo više mliječne masti od kravljeg. Razlog tome može biti neujednačena veličina globula mliječne masti u uzorcima sireva i izdvajanje većih u sirutku zbog nemogućnosti ugradnje u 3D mrežu proteina prilikom nastanka gruš. S obzirom na rezultate, a gledajući udjel mliječne masti, proizvedeni kravljji, kozji i ovčji sir mogu se svrstati u skupinu polumasnih sireva.
5. Udjel pepela najveći je u kozjem siru, a najmanji u kravljem, što je u korelaciji s rezultatima udjela pepela u mlijeku, gdje kozje mlijeko ima najviše, a kravlje najmanje pepela.
6. Kozji sir imao je veći udjel soli od kravljeg i ovčjeg. Razlog tome jest taj što kozje mlijeko prirodno sadrži veći udjel soli od kravljeg i kozjeg mlijeka. Udjel soli bio je stalan tijekom 14 dana.
7. Teksturometrom je utvrđeno kako je ovčji sir najtvrdi, a razlog tome jest vjerojatno veći udjel suhe tvari. Također, za ovčji sir potrebna je najveća energija za žvakanje, a za kozji sir najmanja. Žilavost je bila najveća kod kravljeg, a gumenost kod ovčjeg sira.
8. Analizom boje utvrđeno je kako je kozji sir najsvjetliji te kako sve tri vrste sira imaju zeleni ton i žućkastu nijansu. Također, razlike u boji kozjeg i ovčjeg sira naspram kravljeg su velike.
9. Senzorskom analizom sve tri vrste sira su dobile vrlo dobre ocjene. Jedina zamjerka ispitivača bila je suhoća tijesta i zrnatost kod ovčjeg sira 14. dan.

## 6. LITERATURA

- Antunac N, Lukač Havranek J (1999) Proizvodnja, sastav i osobine ovčjeg mlijeka. *Mljekarstvo* **49** (4), 241-254. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>
- Antunac N, Samaražija D, Lukač Havranek J (2000) Hranidbena i terapeutska vrijednost kozjeg mlijeka. *Mljekarstvo* **50** (4), 297-304. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>
- Bosnić, P. (2003) Svjetska proizvodnja i kvaliteta kravljeg mlijeka. *Mljekarstvo* **53** (1), 37-50. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>
- Božanić R, Jakopović KL, Barukčić I (2018) Vrste mlijeka, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb
- Božanić R, Jeličić I, Bilušić T (2010) Analiza mlijeka i mliječnih proizvoda: priručnik, Zagreb: Plejada.
- Božanić R, Tratnik Lj, Drgalić I (2002) Kozje mlijeko: karakteristike i mogućnosti. *Mljekarstvo* **52** (3) 207-237. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>
- Dimitreli G, Thomareis AS (2007) Texture evaluation of block-type processed cheese as a function of chemical composition and in relation to its apparent viscosity. *Journal of Food Engineering* **79**, 1364-1373. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.043>
- Dorić I, Lisak Jakopović K, Barukčić I, Božanić R (2019) Utjecaj mlijeka na zdravlje čovjeka. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* **14** (1 – 2), 24 – 32. <https://doi.org/10.31895/hcptbn>
- Filajdić M, Ritz M, Vojnović V (1988) Senzorska analiza mliječnih proizvoda. *Mljekarstvo* (38) 295—301. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>
- Gal E (1964) Pregled analitičkih metoda za određivanje suhe tvari u siru. *Mljekarstvo* **14**, 248- 254. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>
- Hill AR (1995) Chemical Species in Cheese and Their Origin in Milk Components. U: Malin E. L., Tunick M. H. Chemistry of Structure-Function Relationships in Cheese. *Adv. Exp. Med. Biol.* **367**, Springer, Boston, MA.

Josipović R, Markov K, Frece J, Stanzer D, Cvitković A, Mrvčić J (2016) Upotreba začina u proizvodnji tradicionalnih sireva. *Mljekarstvo* **66** (1), 12-25 <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo.2016.0102>

Juan B, Trujilo AJ, Guamis V, Buffa M, Ferragut V (2007) Rheological, textural and sensory characteristics of high-pressure treated semi-hard ewes' milk cheese. *International Dairy Journal* **17**, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2006.02.009>

Karlović S, Šimunek M, Ježek D, Tripalo B, Bosiljkov T, Brnčić M, Blažić M (2009) Određivanje teksturnih svojstava Gouda sira. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **4** (3-4), 98-103. <https://doi.org/10.31895/hcptbn>

Kanwal R, Ahmed T, Mirza B (2004) Comparative analysis of quality of milk collected from buffalo, cow, goat and sheep of Rawalpindi/Islamabad region in Pakistan. *Asian Journal of Plant Sciences* **3** (3), 300-305. <https://doi.org/10.3923/ajps.2004.300.305>

Kirin, S. (2006) Domaći kuhani sir. *Mljekarstvo*. **56**, 45-58. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>

Kirin S (1980) Domaće vrste sireva bilogorsko-podravske regije i mogućnosti njihove industrijske proizvodnje. *Mljekarstvo* **30** (4), 111-116. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>

Mokrzycki, W.S., Tatol, M. (2011) Color difference Delta E - A survey. *Machine Graphics and Vision*, **20**, 383- 411

Papademas P, Robinson RK (1998) Halloumi cheese: the product and its characteristics. *Int. J. Dairy Technol.* **51**, 98-103. <http://doi.org/10.1111/j.1471-0307.1998.tb02646.x>

Park JW, Juarez M, Ramos M, Haenlein GFW (2006) Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research* **68**, 88–113. <http://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2006.09.013>

Pravilnik (2020) Pravilnik o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka. Narodne novine 27, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_12\\_136\\_2605.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_12_136_2605.html). Pristupljeno 10. kolovoza 2023.

Pravilnik (2009) Pravilnik o sirevima i proizvodima od sireva. Narodne novine 20, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009\\_02\\_20\\_446.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_02_20_446.html) Pristupljeno 11. kolovoza 2023.



Sheibani A, Mishra V, Stojanovska L, Ayyash M (2013) Salt in cheese: health issues, reduction, replacement and release U: Handbook in Cheese (Castelli, H, du Vale L, ured.), *Nova Science Publishers*, Melbourne, 397-417.

Tratnik Lj, Božanić R (2012) Mlijeko i mliječni proizvodi, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb

Štefekov I (1990) Autohtoni bilogorsko-podravski „kuhani sir“ – tradicija i proizvodnja. *Mljekarstvo* **40**, 227-234. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>

Zamberlin Š, Antunac N, Havranek J, Samaržija D (2012) Mineral elements in milk and dairy products. *Mljekarstvo* **62** (2), 111-125. <https://doi.org/10.15567/mljekarstvo>

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja Barbara Perešin izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

---

Vlastoručni potpis