

Utjecaj dodatka kalijevog klorida u salamuri na proizvodnju i svojstva sira tipa Feta sa smanjenim udjelom soli

Gelo, Klara

Master's thesis / Diplomski 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:159:442025>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO- BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

Klara Gelo 1109/PI

**UTJECAJ DODATKA KALIJEVOG
KLORIDA U SALAMURI NA
PROIZVODNJU I SVOJSTVA SIRA
TIPA FETA SA SMANJENIM
UDJELOM SOLI**

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

Zahvaljujem se doc.dr.sc. Katarini Lisak Jakopović na vodstvu, strpljenju, susretljivosti, stručnim savjetima i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Veliko hvala doc. dr. sc. Ireni Barukčić i Snježani Šimunić na stručnoj pomoći i savjetima te koje su svojim humorom i pristupom olakšale izradu rada.

Također hvala Laboratoriju za tehnološke operacije i tehničarima Darjanu Pipiću i Goranu Bosancu te Laboratoriju za tehnologiju mesa i ribe i doc.dr.sc Nives Marušić Radovčić na ustupljenim uređajima za mjerenje te pomoći prilikom izrade diplomskog rada.

Hvala kolegici i prijateljici Andrei Babić za sve zajedničke trenutke provedene u laboratoriju. Zahvaljujem svim prijateljima za sve zajedničke nezaboravne trenutke koje smo proživjeli tijekom studiranja.

Veliko hvala braći Ivici i Tomislavu te dečku Kristijanu na podršci, ljubavi i vjeri u mene.

Najveće hvala mojim roditeljima koji su konstantno poticali moj razvoj u svakom smislu te na bezuvjetnoj podršci i razumijevanju. Ovaj rad posvećujem njima.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

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

Diplomski rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

UTJECAJ DODATKA KALIJEVOG KLORIDA U SALAMURI NA PROIZVODNJU I SVOJSTVA SIRA TIPRA FETA SA SMANJENIM UDJELOM SOLI

Klara Gelo, 1109/PI

Sažetak: Prekomjerni unos natrijevog klorida negativno utječe na zdravlje srca i krvožilnog sustava. Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost djelomične zamjene natrijevog klorida u salamuri s kalijevim kloridom te odrediti utjecaj na fizikalno-kemijske i senzorske karakteristike tijekom zrenja sira tipa feta. Proizvedena Feta čuvana je tijekom 28 dana u salamurama različitih koncentracija NaCl-a i KCl-a. U radu su određivani fizikalno-kemijski i mikrobiološki parametri za sve uzorke tijekom sedmog, četrnaestog, dvadesetprvog odnosno dvadesetosmog dana čuvanja uzoraka sireva te je provedeno senzorsko ocjenjivanje. Na temelju provedenog istraživanja može se reći da kalij klorid može poslužiti kao zamjena za natrij klorid i to u količini do 50 %, a da fizikalno-kemijski i senzorski parametri određivani tijekom čuvanja sira nisu značajno različiti u odnosu na kontrolni uzorak.

Ključne riječi: natrijev klorid, kalijev klorid, Feta sir, salamura

Rad sadrži: 49 stranica, 15 slika, 14 tablica, 35 literaturnih navoda, 0 priloga

Jezik izvorni: hrvatski

Rad u tiskanom i digitalnom (CD) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno- biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb.

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

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

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Doc.dr.sc. Irena Barukčić
2. Doc.dr.sc. Katarina Lisak Jakopović
3. Prof.dr.sc. Ksenija Marković
4. Doc.dr.sc. Sven Karlović (*zamjena*)

Datum obrane: 12.srpnja 2019.

BASIC DOCUMENT CARD

University of Zagreb

Graduate Thesis

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Department of Food Technology and Engineering

Laboratory for Technology of Milk and Milk Products

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food Technology

INFLUENCE OF POTASSIUM CHLORIDE IN BRINE ON PRODUCTION AND PROPERTIES IN LOW – SALT FETA CHEESE

Klara Gelo, 1109/PI

Abstract: Excessive intake of sodium chloride negatively affects the heart and the bloodstream. The aim of this master thesis was to investigate the possibility of partial replacement of NaCl with potassium chloride in Feta cheese and to investigate their influence on the physicochemical characteristics and ripening. Produced Feta is kept for 28 days in a brine of various concentrations of NaCl and KCl. The physicochemical and microbiological parameters for all samples were determined during the seven, fourteen, twenty-one and twenty-eighth days of storage and sensory evaluation were conducted. According to the obtained results, it can be concluded that potassium chloride can be used as a replacement for sodium chloride in the amount of 50%, while physicochemical and sensory parameters determined during storage of cheese are not significantly changed according to the control sample.

Keywords: sodium chloride, potassium chloride, Feta cheese, brine

Thesis contains: 49 pages, 15 figures, 14 tables, 35 references, 0 supplements

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and digital version (CD) is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

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

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

Reviewers:

1. PhD. *Irena Barukčić*, Assistant professor
2. PhD. *Katarina Lisak Jakopović*, Assistant professor
3. PhD. *Ksenija Marković*, Full professor
4. PhD. *Sven Karlović*, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 12. July, 2019

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Sir	2
2.2. Sirevi u salamuri.....	3
2.3. Proizvodnja feta sira.....	5
2.3.1. Tradicionalna proizvodnja.....	5
2.3.2. Klasična proizvodnja u industriji	5
2.4. Značaj soli u sirarstvu.....	6
2.5. Udio soli u sirevima.....	7
2.6. Negativan utjecaj soli na zdravlje.....	8
2.7. Trendovi smanjenja natrija	9
2.8. Zamjena NaCl s KCl u feta siru.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Materijali	12
3.1.1. Mlijeko.....	12
3.1.2. Dodaci pri proizvodnji sira tipa feta.....	12
3.2. Metode rada.....	12
3.2.1. Proizvodnja sira tipa feta.....	12
3.2.2. Salamura	15
3.2.3. Određivanje kiselosti pH-metrom.....	15
3.2.4. Određivanje titracijske kiselosti mlijeka i sira metodom po Soxhlet-Henkel.....	16
3.2.5. Određivanje gustoće mlijeka	16
3.2.6. Određivanje električne provodnosti i ukupnih otopljenih tvari (TDS) mlijeka i salamure	17
3.2.7. Određivanje mliječne masti u mlijeku i vrhnju butirimetrijskom metodom prema Gerberu.....	17
3.2.8. Određivanje udjela suhe tvari u mlijeku i siru direktnom metodom za određivanje ukupne suhe tvari (sušenje u sušioniku).....	18
3.2.9. Određivanje pepela (udjela mineralnih tvari) u mlijeku i siru.....	18
3.2.10. Određivanje udjela laktoze u mlijeku metodom prema Loof-Schoorlu.....	19
3.2.11. Određivanje kuhinjske soli u siru.....	19
3.2.12. Određivanje proteinskog dušika u siru modificiranom metodom po Kjeldahlu.....	20
3.2.13. Određivanje boje sira i salamure	21

3.2.14.	<i>Određivanje teksture sira</i>	22
3.2.15.	<i>Mikrobiološke analize</i>	23
3.2.16.	<i>Senzorska analiza sira</i>	24
3.2.17.	<i>Određivanje promjene mase sira i volumena salamure</i>	25
3.2.18.	<i>Obrada podataka</i>	25
4.	REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1.	Rezultati analize mlijeka	26
4.2.	Rezultati analize salamure	27
4.3.	Rezultati analize sira.....	32
5.	ZAKLJUČCI	45
6.	LITERATURA	46

1. UVOD

Natrijev klorid jedan je od najčešće korištenih prehrambenih aditiva. Vrlo je važan sastojak hrane jer ima višestruku ulogu. Sol doprinosi sigurnosti hrane tako što smanjuje aktivitet vode, a time utječe na uzročnike kvarenja. Zatim, utječe na okus hrane, na nutritivna svojstva te na samu strukturu hrane (Dötsch i sur., 2009). Iako je natrijev klorid neophodan za odvijanje životnih procesa, postoji sve veća zabrinutost zbog prekomjerne količine unosa natrija u organizam. Prekomjerna količina natrija utječe na krvni tlak, a samim time i na kardiovaskularne bolesti od kojih pati sve veći broj ljudi. Zbog toga nadležne međunarodne organizacije zagovaraju smanjenje koncentracije natrija u hrani kao učinkovitu strategiju za poboljšanje javnog zdravlja. Također, prehrambena industrija dala je svoj doprinos tako što je razvila proizvodnju procesirane hrane bez dodane soli ili sa smanjenom količinom natrija te druge namirnice u kojima je natrijev klorid djelomično ili potpuno zamijenjen nekom drugom soli. Sposobnost smanjenja količine soli u hrani ovisi o mnogim čimbenicima vezanim za prirodu prehrambenih proizvoda, kao što su sastav, metode obrade i uvjeti proizvodnje. Zbog prethodno navedenih razloga mnogi ljudi izbjegavaju sireve koji su slaniji od ostalih mliječnih proizvoda.

Naziv feta dolazi od grčke riječi féta što znači kriška. Feta sir podrijetlom je iz Grčke. Sir tipa feta je bijeli, mekani, kiselo slani, bez kore. Tradicionalna proizvodnja feta sira još je od drevnih vremena vezana uz toplo klimatsko područje južne Europe. Feta sir izvorno se proizvodi od ovčjeg mlijeka u Grčkoj. U proizvodnji sira tipa feta može se koristiti kravlje, kozje, bivolje mlijeko ili njihova mješavina. Mlijeko koje se koristi u proizvodnji sira tipa feta utječe na njegovu boju, okus i tvrdoću sira. Postupak proizvodnje sira tipa feta sastoji se od nekoliko koraka, a to su: standardizacija i pasterizacija mlijeka, hlađenje mlijeka, dodatak starter kulture i kalcijevog klorida, inkubacija mlijeka, sirenje mlijeka sirilom, rezanje gruša na kockice, miješanja i mirovanja gruša, cijedenja preko gaze u cjedilima, prebacivanja u kalupe i cijedenja tijekom 24 sata uz okretanje kalupa, rezanja sira, stavljanja u staklene posude i zalijevanja salamuram te zrenja i čuvanja sira do isteka roka trajanja (Harjač i sur., 2001).

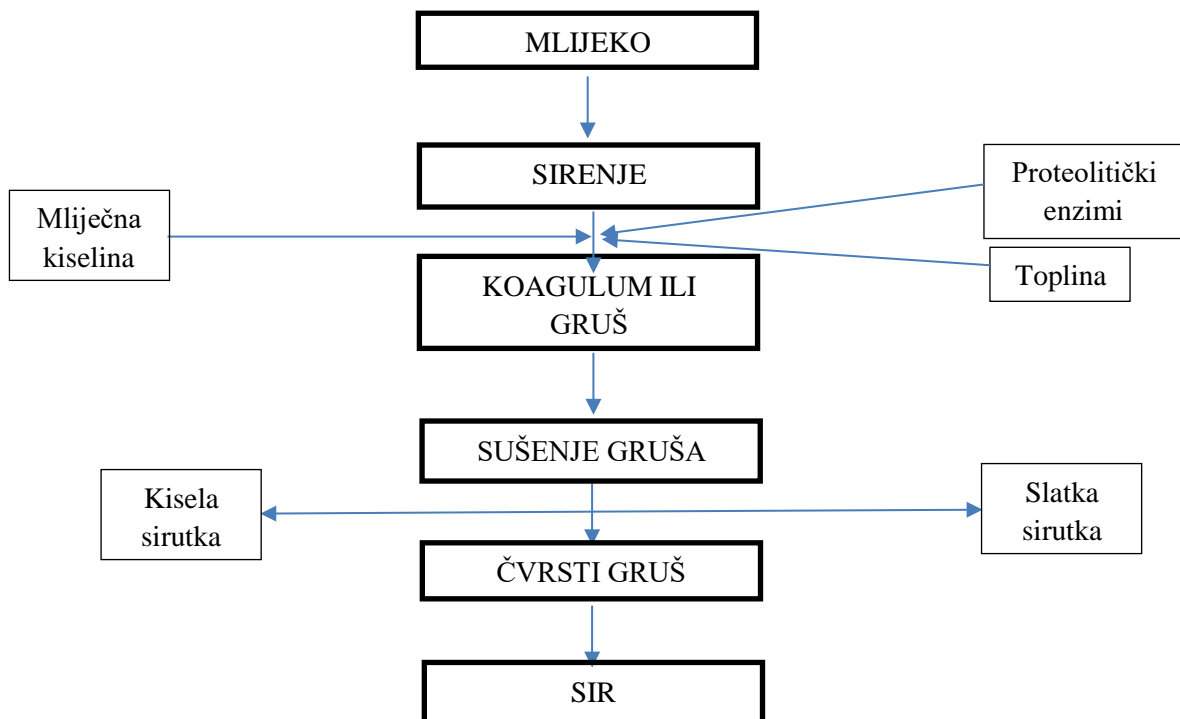
Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati mogućnost djelomične zamjene natrijevog klorida u salamuri s kalijevim kloridom te odrediti utjecaj na fizikalno-kemijske i senzorske parametre tijekom zrenja sira tipa feta. Osim toga, cilj je bio odrediti koji omjer natrij klorida i kalij klorid nema utjecaja na navedene parametre.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Sir

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 (Pravilnik, 2009). Proizvodnja sira sastoji se od nekoliko koraka koji ovise o njihovoj vrsti. Za sve vrste sira primjenjuje se sirenje ili grušanje mlijeka, cijedenje gruša i izdvajanje sirutke te oblikovanje gruša. Sireve je moguće podijeliti prema: vrsti proteina (kazeinski, albuminski ili mješoviti), vrsti mlijeka (npr. kravliji, ovčji, kozji, bivolji i/ili njihovih mješavina), načinu grušanja (kiseli, slatki i mješoviti), udjelu masti u suhoj tvari (od posnog do ekstra masnog), udjelu vode u bezmasnoj tvari sira (svježi, meki, polutvrđi, tvrdi, ekstra tvrdi), procesu proizvodnje, načinu zrenja (svježi sirevi bez zrenja, sirevi sa zrenjem u salamuri, sirevi uz klasično zrenje u zrionici ili zamotani u posebne folije) (Tratnik i Božanić, 2012).

Tehnološki proces proizvodnje bitno utječe na kvalitetu sira. Osim toga, kvaliteta sira ovisi i o kvaliteti sirovine odnosno mlijeka. Potrebno je osigurati optimalne uvjete za djelovanje mikrobne kulture radi postizanja poželjnih svojstava sira. Koagulacija proteina, tj. sirenje ili grušanje mlijeka, oblikovanje koaguluma ili sirnog gruša uz izdvajanje sirutke je bit proizvodnje sira. Glavni koraci tehnološkog procesa proizvodnje sira prikazani su slikom 1.



Slika 1. Glavni tehnološki procesi proizvodnje sira (vlastita slika)

Koagulacija mlijeka može se provoditi na dva načina: djelovanjem kiseline ili djelovanjem proteolitičkih enzima. Pri sirenju mlijeka dodavanjem kiseline uglavnom se u industriji dodaje malo enzimskih pripravaka kako bi se poboljšala struktura gruša i kako bi se postiglo bolje otpuštanje sirutke. Mogu djelovati kiseline nastale fermentacijom mlijeka pod utjecajem mezofilne kulture bakterija mliječne kiseline i/ili uz pomoć dodatka organske kiseline do postizanja pH vrijednosti oko 4,6. Kod sirenja mlijeka djelovanjem enzima prethodno se često provodi djelomično zakiseljavanje mlijeka ili dodatkom neke organske kiseline ili zrenjem mlijeka pomoću kultura bakterija mliječne kiseline. Dakle sirenje mlijeka najčešće se provodi zajedničkim djelovanjem kiseline, enzima i topline. Bez obzira koji se način koagulacije koristi bitno je osigurati temperaturne uvjete od oko 30 °C radi optimalnog djelovanja ili kulture ili enzimskih pripravaka (Tratnik i Božanić, 2012).

2.2. Sirevi u salamuri

Tradicionalna proizvodnja sira u salamuri provodi se uglavnom na području Mediterana i Balkana. Međutim, a s vremenom se proširila i na druge zemlje Europe i svijeta. Najpoznatiji sirevi u salamuri su *Domjati* (potječe iz Egipta) i *Feta* sir (potječe iz Grčke). Sekundarno zrenje takvih sireva odvija se u salamuri pod utjecajem anaerobnih bakterija (Tratnik i Božanić, 2012). Sir *Domjati* (slika 2) tradicionalno se proizvodi od zasoljenog bivoljeg mlijeka, dok se sir *Feta* tradicionalno proizvodi od ovčjeg mlijeka. *Domjati* ima prepoznatljiv okus, blag i slan kada je svjež, a dozrijevanjem daje poželjnu kiselost. Nakon daljnjeg zrenja, aroma i miris postaju sve izraženiji. Osim starosti i zrenja, na teksturu i okus sira utječu kemijski sastav, prisutna flora, temperatura tijekom skladištenja i zrenja (Tratnik i sur.,2000).



Slika 2. Sir Domiati (Anonymous 1, 2019)

Feta sir ubraja se u bijele, meke sireve salamurene u kriškama. Tijesto zrelog feta sira je čvrsto, glatko i kremasto. Boja sira je snježno bijela u unutrašnjosti kao i na površini sira (slika 3). Prema izgledu podsjeća na meke sireve, ali uz nešto manje vlage, ugodnog je mliječno-kiselkastog i slanog okusa, a miris podsjeća na vrhnje (Abd El-Salam, 1987). Godišnja potrošnja feta sira u svijetu iznosi 12 kg (Anifantakis i Moatsou, 2006). Feta sir je dobio zaštitu izvornosti 2005. godine.



Slika 3. Feta sir (Anonymous 2, 2019)

2.3. Proizvodnja feta sira

2.3.1. Tradicionalna proizvodnja

Kod tradicionalne proizvodnje feta sira koristi se svježije sirovo mlijeko koje se siri uz dodatak sirila u ljetom razdoblju zbog temperaturnih uvjeta (ili pri 30 °C). Nakon otprilike 50 minuta oblikovani gruš od svježeg mlijeka se ne reže, a gruš od nakiselog mlijeka reže se na kockice od 2,5 cm te miruje 5-10 min (Tratnik i Božanić, 2012). Nakon toga gruš se prenosi u kalupe ili sirne marame. Kalupi se povremeno okreću i opterećuju kamenom, dok se sirne marame stežu i objese kako bi se ubrzalo ocjeđivanje gruša. Slijedi rezanje na kriške i suho soljenje nakon što je sir dovoljno čvrst. Takav sir stoji na daski nekoliko dana dok se ne pojavi sluz, koja je bitna za razvoj okusa tijekom zrenja. Zatim se sir stavlja u drvene kace i prelije se slanom sirutkom ili salamurum. Zrenje sira u salamuri ovisi o temperaturi skladištenja, pri nižim temperaturama ono traje duže, a obrnuto pri višim. Zrenje zimi traje 25 dana, tijekom proljeća 15-20 dana, a ljeti 10-15 dana (Tratnik i Božanić, 2012, Tratnik i sur., 2000).

2.3.2. Konvencionalna proizvodnja u industriji

U industrijskim uvjetima najčešće se koristi kravlje mlijeko. Prva faza proizvodnje je priprema mlijeka za sirenje. Mlijeko se najprije pasteurizira na 72 °C tijekom 15 sekundi, tipizira između 2,8 % do 3,2 % mliječne masti, pa se ohladi do temperature sirenja (32 °C) i ulije u holandsku kadu (Šćuric, 1991). U mlijeko se dodaje starter kultura u količini od 0,5 do 1 % ovisno o zrelosti mlijeka. Osim mezofilne kulture bakterija mliječne kiseline, u industrijskoj proizvodnji može se dodati jogurtna kultura. Također se dodaju kalcijev klorid u obliku otopine te 0,01 do 0,02 % kalijevog nitrata. Sirenje mlijeka postiže se dodatkom sirila i traje 45 minuta. Sirenje se smatra završenim kada se gruš oštro lomi i otpušta sirutku. Zatim slijedi obrada gruša koja se sastoji od rezanja gruša harfom (slika 4).



Slika 4. Sirarska harfa (Anonymous 3, 2019)

Kada se izdvoji bistra sirutka od gruša, provodi se miješanje gruša srednjom brzinom da se nastale kockice gruša ne bi slijepile. Sama brzina miješanja se prilagođava čvrstini gruša. Miješanje traje oko 10 minuta. Tada se miješalice zaustave dvije minute da se sirno zrno taloži, pa se odstrani 1/3 sirutke. Zatim se opet uključe miješalice i miješa 5-10 minuta, pa se zrno ostavi mirovati, a preostala sirutka lagano ispusti. Odvajanje zrna sira od sirutke provodi se klasično u sirarskoj kadi ili u kotlu za sirenje. Cijeđenje bez opterećenja traje 10-30 minuta. Zrno se zatim poravna u kadi i opteretiti. Sirno zrno treba opteretiti da se formira pogača iz koje će se uzdužnim i poprečnim rezom formirati kocke i tako oblikovati sir. Pritisak je u početku 2,5 bar tijekom 20 min, a zatim se povećava na 6 bara (Šćuric, 1991). Takav se sir reže na kriške od oko 1 kg te se slaže u limenke koje se nadolijevaju sa salamuumom temperature 15 °C te koncentracije soli 15-16%. Sir u limenkama zrije 20-30 dana, nakon čega se po potrebi reže na manje kriške, pakira i zalijeva salamuumom te stavlja na tržište.

2.4. Značaj soli u sirarstvu

Sol se tradicionalno koristi kao konzervans i dodaje se sirevima za kontrolu rasta bakterija i enzimske aktivnosti, te za poboljšanje okusa. U tehnologiji proizvodnje sira, sol ima nekoliko funkcija kao što su sprečavanje propadanja sira, produljenje roka trajanja i poboljšanje okusa. Za soljenje sira koristi se kuhinjska sol koja ne smije sadržavati teške metale. Kod različitih vrsta soljenja koristi se različita veličina zrna soli. Može se primjenjivati suho soljenje ili soljenje salamuumom koja nije iste koncentracije za svaku vrstu sira. Osim koncentracije soli u salamuri bitna je temperatura i kiselost salamure. Izrazito je važna i mikrobiološka kvaliteta salamure, budući da mikroorganizmi koji podnose sol mogu uzrokovati različite mane na siru. Natrijev klorid u proizvodnji sira utječe na aromu, teksturu i produljeni vijek trajanja sira (Cruz i sur., 2011). Isto tako potrošači se oslanjaju na karakterističan slani okus pojedinih vrsta sira, ali postoji i potražnja za sirevima s manje natrija (Cruz i sur., 2011). Provedeno je istraživanje o utjecaju soli na karakteristike feta sira (Prasad i Alvarez, 1999) kojim je utvrđeno da različite koncentracije soli u salamuri imaju značajan utjecaj na sadržaj vlage, pH vrijednosti, tvrdoće i soli u siru. Rezultati su pokazali da se povećanjem koncentracije soli u salamuri proizvede tvrdi sir s nižim udjelom vlage te većim udjelom soli i višom pH vrijednosti. Prodiranje soli u sir ovisi o značajkama sirne mase i o načinu soljenja. Opće je poznato da meki sirevi sadrže veću količinu vode pa je samim time i veća propusnost soli u meki gruši.

Također, sirevi koji sadrže više masti morat će se dulje salamuriti budući masne globule blokiraju kapilarnu strukturu grušā (Tratnik i Božanić, 2012). pH vrijednost sira bitno utječe na stupanj apsorpcije soli u sir. Za pravilnu apsorpciju soli u sir vrlo je važno da sirevi prilikom uranjanja u salamuru imaju optimalnu pH vrijednost. Kod više pH vrijednosti bit će više kalcija u kazeinu te će se nakon soljenja sira više natrija vezati za kazeinski kompleks što će rezultirati mekšim sirom (Tratnik i Božanić, 2012). Suprotno tomu, kod niže pH vrijednosti sira u kazeinskom kompleksu biti će previše vodikovih iona, a budući da se natrijevi ioni iz soli ne mogu zamijeniti vodikovim ionima, konzistencija sira biti će čvrsta i lomljiva. Potrebno je osigurati optimalnu pH vrijednost kod koje će biti dovoljno kalcijevih i vodikovih iona u kazeinskom kompleksu i kod koje će se povezati dovoljno natrijevih iona na kazein što će rezultirati dobrom konzistencijom sira. Temperatura također utječe na stupanj prodiranja soli u sir te će tako kod više temperature stupanj apsorpcije biti veći.

2.5. Udio soli u sirevima

Pojedine vrste sira razlikuju se po udjelu soli. U tablici 1 prikazani su udjeli soli u nekim vrstama sira. Iz tablice se može vidjeti da mekši sirevi, sirevi s plavim plijesnima i sirevi u salamuri sadrže veći udio soli od ostalih vrsta sireva. Sireve s plavim i bijelim plijesnima može se suho soliti pri čemu se kod sira s plavim plijesnima ovisno o vrsti sira može sol utrljavati dva puta tijekom 24 sata za *Gorgonzolu* ili jedanput dnevno tijekom pet dana za *Rokfor*. Ako se bijeli sirevi suho sole sadržavaju 0,5 do 2 % soli, zatim se brišu kako bi se uklonila sol prije zrenja u zrionici. Ako se za soljenje koristi salamura kod sireva s bijelom plijesni ona je manje koncentracije soli, više temperature te salamurenje traje kraće u odnosu na sireve s plavom plijesni. Kod sireva koji zriju u salamuri (*Feta* i *Domiat*) obično se koristi 10- 15 % salamura pri čemu se sir *Domiat* može konzumirati svjež budući da se proizvodi od slanog mlijeka, a *Feta* sir se može konzumirati nakon zrenja (Tratnik i Božanić, 2012).

Tablica 1. Udio soli u nekim vrstama sira (Bylund, 2003)

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

2.6. Negativan utjecaj soli na zdravlje

Iz svega spomenutog može se zaključiti da je sol vrlo bitna komponenta u proizvodnji sira, pogotovo za sireve koji zriju u salamuri budući da se razvija okus specifičan za takve sireve i prepoznatljiv od strane kupaca. Iako sol utječe ne samo na okus, nego i na ostale karakteristike sira poput tvrdoće i mikrobiološke kvalitete, Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) nastoji potaknuti smanjenje unosa soli u organizam zbog njenog štetnog utjecaja na zdravlje.

Dokazano je da hrana s visokim udjelom soli značajno doprinosi povišenom arterijskom tlaku. Pokazalo se da postoji povezanost između krvnog tlaka i mjesta stanovanja ljudi pa tako ljudi koji žive u neindustrijskim područjima i čija se prehrana zasniva na niskom unosu soli imaju niži prosječan krvni tlak koji se s godinama malo povećava za razliku od ljudi koji žive modernim načinom života. Osim toga, bitan je i unos kalija u organizam budući da nizak unos kalija može povećati učinak natrija na krvni tlak (Kotchen i sur., 2013). Smatra se da je prehrana s povišenim unosom soli jedan od najvažnijih čimbenika koji uzrokuju kardiovaskularne bolesti (WHO, 2007). Provedeno je istraživanje kojim se pokazalo da bi smanjenje unosa soli za 3 g dnevno (na temelju trenutne prosječne potrošnje u Sjedinjenim Američkim Državama) smanjilo godišnji broj novih slučajeva koronarne bolesti srca za

60.000 do 120.000 i smanjili bi godišnji broj smrtnih slučajeva od svih uzroka za 44.000 do 9200 (Bibbins-Domingo i sur., 2010). Istraživanje na štakorima pokazalo je da povećan

unos soli osim što povisuje krvni tlak, uzrokuje i oštećenja organa poput bubrega, srca te utječe na krvne žile (Kotchen i sur., 2013).

2.7. Trendovi smanjenja natrija

Svjetska zdravstvena organizacija preporuča za odrasle osobe konzumaciju manje od 5 g soli dnevno, dok za djecu preporuča da se preporučeni maksimalni unos soli za odrasle podesi za djecu dobi od 2 do 15 godina na temelju njihovim energetske potrebe (WHO, 2016). Također se napominje da se sva sol koja se konzumira treba jodirati ili „obogatiti“ jodom, što je neophodno za zdrav razvoj mozga kod fetusa i malog djeteta te optimiziranja mentalnih funkcija ljudi. Potaknute problematikom, brojne države započele su nacionalne programe u kojima zagovaraju smanjenje unosa soli u organizam pri čemu se ti programi odnose i na pojedinca, ali i na prehrambenu industriju. Iz tog razloga, svi relevantni sektori prehrambene industrije sudjeluju u smanjenju natrija, premda preoblikovanje prehrambenih proizvoda sa sniženim udjelom soli stvara dodatan trošak za razvoj proizvoda. U Hrvatskoj 2014. godine je donešen „Strateški plan za smanjenje prekomjernog unosa kuhinjske soli u Republici Hrvatskoj 2015.–2019.“. Zdravstvene koristi od smanjenja unosa kuhinjske soli bile su razlog zašto je u brojnim zemljama Europske unije i svijeta pokrenuta Inicijativa za smanjenje unosa kuhinjske soli kao jedna od najznačajnijih javnozdravstvenih interventnih akcija. Polazište za izradu Strateškog plana za smanjenje prekomjernog unosa kuhinjske soli u Republici Hrvatskoj 2015.-2019. su preporuke Ujedinjenih naroda, Svjetske zdravstvene organizacije (Health 2020) i Europske unije (Health for growth 2014. - 2020.). Strateški plan napravljen je prema smjernicama iz Nacionalne strategije razvoja zdravstva 2012.-2020., znanstvenog mišljenja Hrvatske agencije za hranu iz 2014. godine i Europskog okvira za nacionalne inicijative za smanjenje unosa kuhinjske soli putem hrane.

Definirani su sljedeći zajednički ciljevi i zajednička strategija u svim europskim zemljama (Ministarstvo zdravstva, 2014):

- Smanjenje unosa kuhinjske soli za 16 % kroz četiri godine u hrani;
- Podizanje svijesti potrošača o štetnosti prekomjernog unosa kuhinjske soli na zdravlje trajnom edukacijom opće populacije;
- Definiranje prioritetnih grupa hrane: kruh i peciva, mesne prerađevine, sirevi i gotovi obroci;

- Procjena provođenja strategije procjenom unosa kuhinjske soli određivanjem natrija u 24-satnoj mokraći;
- Razvoj novih receptura hrane u suradnji s prehrambenom industrijom i ugostiteljstvom;
- Nadzor nad unosom kuhinjske soli i udjelu u prehrambenim namirnicama te svjesnosti o važnosti provođenja ovih mjera te stavovima potrošača;
- Jasno opredjeljenje znanosti, struke i nadležnih institucija za provođenje nacionalne strategije s ciljem postepenog smanjenja unosa kuhinjske soli.

2.8. Zamjena NaCl s KCl u feta siru

Zbog svega navedenog mnoge industrije su počele smanjivati udio soli u svojim proizvodima ili zamijeniti dio natrijevog klorida nekog drugom solju (npr. kalijevim i magnezijevim solima) u mesnim proizvodima, pekarskim, ali i u sirevima. Svaka zamjena za NaCl koja se koristi u prehrambenim proizvodima mora zadovoljavati kriterije da je funkcionalna i da ne ugrožava sigurnost proizvoda. Pronalaženje zamjene za NaCl je teško zbog njegovog jedinstvenog čistog slanog okusa i svojstva pojačavanja okusa. Različite soli su uzete u obzir kao zamjene za natrijev klorid. To uključuje kalijev klorid, magnezijev klorid, kalcijev klorid, amonijev klorid i litijev klorid te svaki od njih ima svoje nedostatke (Bravieri, 1983). Usprkos svojstvenom gorkom okusu, kalijev klorid je najšire i najuspješnije korištena djelomična zamjena za natrijev klorid. Kalijev klorid se po svojim karakteristikama ne razlikuje značajno od natrijevog klorida, ali ono što je vrlo važno smatra se zdravijim izborom.

Provedeno je istraživanje utjecaja zamjene natrijeva klorida s kalijevim kloridom na karakteristike Feta sira (Katsiari, 1997). Praćene su razlike kod korištenja isključivo natrijevog klorida, natrijevog i kalijevog klorida u omjeru 3:1 i u omjeru 1:1. Rezultati su pokazali da djelomična supstitucija NaCl s KCl nije imala značajan utjecaj na pH u različitim fazama zrenja. Sirevi sa smjesom NaCl/KCl pokazali su slične fizikalno-kemijske osobine kontrolnim sirevima što se može pripisati činjenici da kalijevi ioni imaju slične učinke kao i natrijevi ioni u procesu proizvodnje sira. Sadržaj kalcija u svim sirevima se nije značajno razlikovao. Rezultati senzorske analize sira (izgled, teksturu, okus, ukupni dojam) s smjesom NaCl/KCl nisu se značajno razlikovale od kontrolnih uzoraka, iako je kontrolni uzorak dobio veći ukupni rezultat u odnosu na sir sa smjesom NaCl/KCl. Također sir sa smjesom NaCl/KCl u omjeru 3:1 dobio je nešto višu ocjenu okusa od sira sa smjesom NaCl/KCl u omjeru 1:1. Također u istraživanju u kojem je 50% natrijevog klorida zamijenjeno kalijevim kloridom nije

došlo do značajnih odstupanja u izgledu, boji, teksturi i okusu u odnosu na kontrolni uzorak (Cruz i sur., 2011).

Provedeno je istraživanje o utjecaju zamjene natrijevog klorida s kalijevim kloridom u Feta siru na lipolizu (Katsiari, 2000a). Rezultati ovog istraživanja pokazuju da smanjenje natrija za 50% u feta siru i njegova zamjena s kalijevim kloridom nije značajno utjecala na lipolizu mjerenu ADV metodom i plinskom kromatografijom. Također, rezultati plinske kromatografije pokazali su da nema signifikantnih razlika u pojedinim masnim kiselinama kontrolnih i eksperimentalnih sireva.

Isto tako, provedeno je istraživanje o utjecaju zamjene natrijevog klorida s kalijevim kloridom u Feta siru na proteolizu (Katsiari, 2000b). Stupanj proteolize praćen je primjenom Kjeldahovog određivanja frakcija topljivog dušika, metodom kadmij nindhridina za određivanje ukupnih slobodnih aminokiselina, elektroforezom u poliakrilamidnom gelu i HPLC analizom slobodnih aminokiselina. Rezultati su pokazali da se proteoliza ne razlikuje značajno u kontrolnim i eksperimentalnim uzorcima (smjesa NaCl i KCl u omjeru 3:1 i 1:1) tijekom vremena.

Najveći izazov kod zamjene natrijevog klorida nekom drugom soli pa i kalijevim kloridom predstavlja pojava gorčine i metalnog okusa (Da Silva i sur., 2014). Zbog toga se koristi samo djelomična supstitucija natrijevog klorida.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Mlijeko

Za proizvodnju sira tipa feta korišteno je kravlje mlijeko s zagrebačkog mljekomata. Isto tako za proizvodnju sira tipa feta korištena je starter kultura (CHN-22, Danisco, Francuska) i sirilo za podsiravanje (enzimski pripravak, SIRIS) prema naputku proizvođača.

3.1.2. Dodaci pri proizvodnji sira tipa feta

Pri proizvodnji sira tipa feta koristili su se dodaci CaCl_2 (Gram-mol, Zagreb) i KNO_3 (Merck KgaA, Darmstadt), 9 %-tna octena kiselina za snižavanje pH vrijednosti mlijeka te soli NaCl i KCl.

3.2. Metode rada

Sir tipa fete proizveden je u nekoliko serija s odmakom od 14 dana. Svim uzorcima mlijeka (sirovo i pasterizirano) određena je kiselost (pH i titracijska kiselost po Soxlet Henkelu), gustoća, električna provodnost, udio mliječne masti, suhe tvari i pepela, količina laktoze te mikrobiološka analiza. Analiza sira tipa fete i salamure provedena je 1., 7., 14., 21. i 28. dana hladnog čuvanja na temperaturi hladnjaka $+4\text{ }^\circ\text{C}$ do $+8\text{ }^\circ\text{C}$. Siru tipa feta se određivala kiselost (pH i titracijska kiselost po Soxlet Henkelu), tvrdoća, boja, suha tvar i pepeo, proteini, količina soli, mikrobiološka analiza te senzorska ocjena. Analize salamure uključivale su određivanje kiselosti (pH), električne provodnosti te boje. Nakon svake proizvodnje sira određivao se volumen iscijeđene sirutke te određivala masa sira kako bi se mogla pratiti migracija vode između sira i salamure. Svi pokusi su provedeni dva puta, a rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti uz pripadajuće standardne devijacije.

3.2.1. Proizvodnja sira tipa feta

Za proizvodnju jedne serije sira tipa feta korišteno je 12 L sirovog mlijeka koje se najprije zagrijalo na $20\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se izuzeo uzorak za provedbu analiza sirovog mlijeka. Nakon toga je mlijeko standardizirano obiranjem u separatoru (tip Tehnica, Slovenija) do oko 3 % mliječne masti. Ukoliko nakon obiranja, nije postignut željeni udio mliječne masti, provela se korekcija udjela mliječne masti dodavanjem vrhnja. Nakon standardizacije uslijedila je pasterizacija na $72\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 15 sekundi. Iz pasteriziranog mlijeka se ponovno izuzeo uzorak

za provedbu analiza. Nakon pasterizacije mlijeko se ohladilo na 34 - 36 °C (optimalna temperatura za inkubaciju starter kulture) te se dodala starter kultura (0,5-1 %), CaCl_2 (10-20 g/100 L mlijeka) i KNO_3 (0,01 %). Inkubacija mlijeka je provedena na 34 - 36 °C / 45 minuta, a potom je dodana 9 %-tna octena kiselina u količini da se postigne pH vrijednost oko 6,0 pH jedinica. Potom je uslijedilo sirenje mlijeka dodatkom sirila (prema napatku proizvođača sirila) na temperaturi 34-36 °C. Grušanje u inkubatoru je trajalo 30 minuta nakon čega se gruš rezao na kockice veličine 1-2 cm (slika 5a). Uslijedilo je miješanje, mirovanje gruša 15 minuta, ponovno miješanje gruša pa mirovanje gruša još 15 minuta. Gruš je zatim prebačen u cjedila obložena gazama (slika 5b), a cijedenje je trajalo je 60 minuta, nakon čega se još dodatno provelo cijedenje 60 minuta u gazama pod vlastitom masom. Slijedi prebacivanje u kalupe (slika 5c) koji se opterećuju utezima od 5 kg, a kasnije i s utezima od 10 kg te se ukupni postupak cijedenja odvija pri na 16 °C tijekom 18-24 h uz okretanje kalupa. Oblikovani sir se vadi iz kalupa, reže na šnite debljine oko 1,5 cm (porcioniranje na oko 100 g sira) te stavlja u staklene posude i zalijeva sa salamurom. Sir zrije 7 dana (minimalno zrenje prema Pravilniku o mlijeku i mliječnim proizvodima, 2017), te se čuva 28 dana uz praćenje fizikalno-kemijskih, mikrobioloških i senzorskih karakteristika. Postupak proizvodnje prikazan je slikom 6.

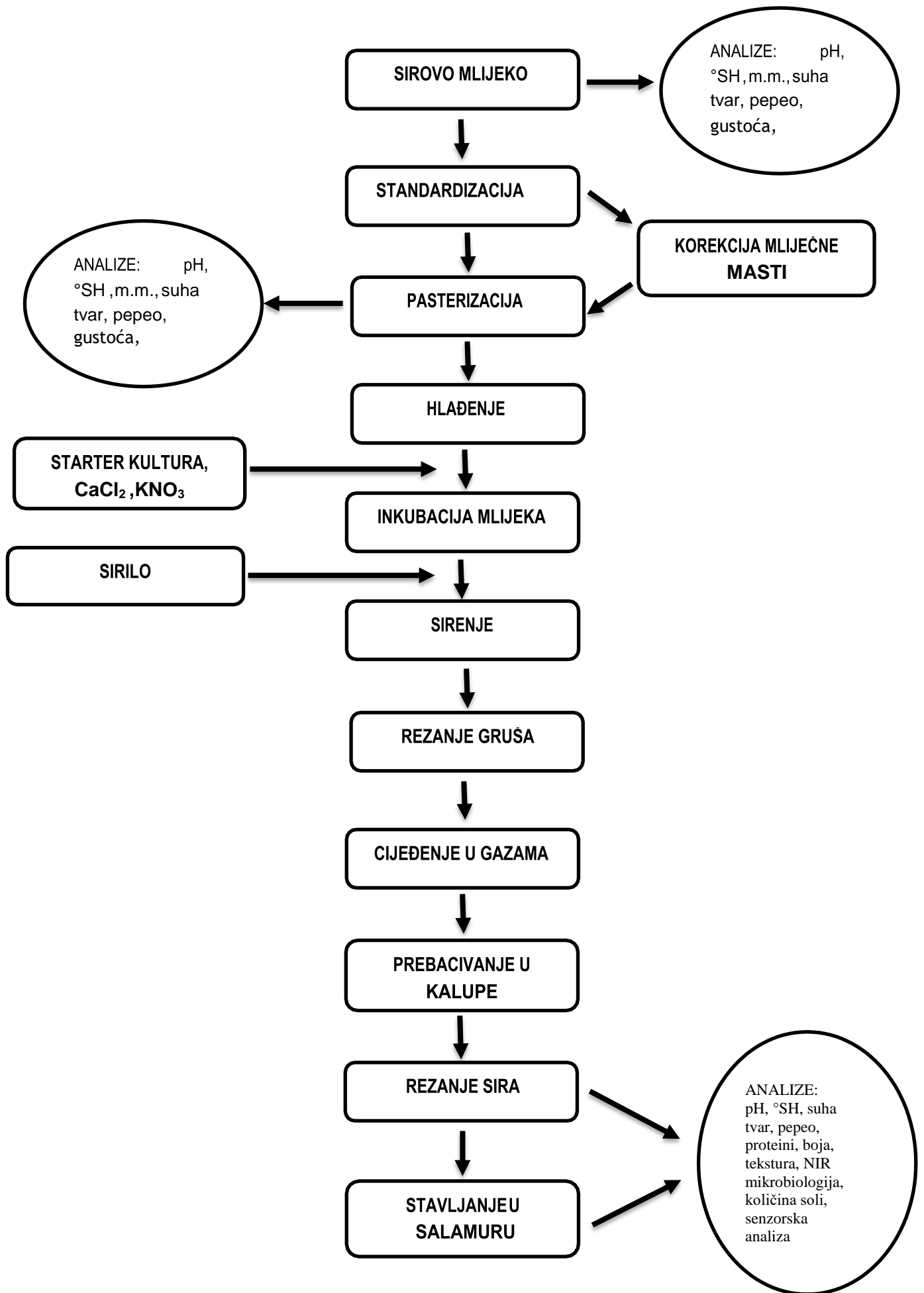


a)

b)

c)

Slika 5. Prikaz proizvodnje sira: a) gruš izrezan na kockice b) cijedenje gruša u cjedilu obloženom gazom c) gruš nakon prebacivanja u kalupe (vlastita fotografija)



Slika 6. Proizvodnja sira tipa feta

3.2.2. Salamura

Sve salamure su pripravljene kao 10 % otopine soli, a pH vrijednost im je podešena na 4,7 pH jedinica (pH vrijednost je podešena s 9 % octenom kiselinom). Kontrolna salamura je 10 % otopina NaCl-a. Osim kontrolne salamure pripravljene su i salamure sa zamjenskom soli (KCl), a prikazane su tablicom 2. Tako pripravljene salamure su pasteurizirane pri 72 °C/15 sekundi. Omjer salamure i sira bio je 4:1.

Tablica 2. Sastav ispitivanih otopina salamure

Uzorak	NaCl	KCl
K	100%	0%
SKK1	75%	25%
SKK2	50%	50%
SKK3	25%	75%

3.2.3. Određivanje kiselosti pH-metrom

pH mlijeka

pH vrijednost mlijeka je određena pH metrom (Technische Werkstätten GmbH pH 3110, WTW, Njemačka). Prije samog mjerenja, elektroda je kalibrirana prema uputama proizvođača, nakon čega je isprana destiliranom vodom i osušena staničevinom. Tako pripravljena elektroda uronjena je u mlijeko, a pH vrijednost je očitana na zaslonu pH-metra. Nakon uporabe elektroda se ponovno isprala s destiliranom vodom, osušila sa staničevinom i uronila u otopinu KCl-a u kojoj se i čuva (Bajt i sir., 1998).

pH sira

Sir je usitnjen u porculanskom tarioniku s tučkom te promiješan s prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom u omjeru 3:10. Zatim je izmjerena pH vrijednost uranjanjem elektrode pH-metra u homogeniziranu smjesu sira i vode. Postupak kalibracije se provodi kao i kod mlijeka.

pH salamure

Uzorcima salamure je pH vrijednost određena pH metrom na identičan način kao kod uzoraka mlijeka.

3.2.4. *Određivanje titracijske kiselosti mlijeka i sira metodom po Soxhlet-Henkelu*

U dvije Erlenmeyerove tikvice otpipetirano je po 20 mL mlijeka. U prvu tikvicu je otpipetirano 0,4 mL 5 %-tne otopine kobaltova sulfata ($\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) te nastala boja predstavlja standardnu boju, odnosno onu nijansu do koje se treba titrirati u drugoj tikvici. U drugu tikvicu je otpipetiran 1 mL fenoftaleina te se tako pripremljena reakcijska smjesa titrirala s 0,1 M NaOH do promjene boje u blijedo ružičastu, odnosno jednaku pripremljenoj standardnoj boji koja je bila stabilna 1 minutu. Titracijska kiselosti mlijeka preračunata je prema formuli:

$$a * 2 * f = ^\circ SH \quad [1]$$

a - broj mL 0,1M NaOH utrošene za neutralizaciju 20 mL mlijeka

f - faktor otopine natrijeve lužine (NaOH) 0,1 M = 1

Određivanje titracijske kiselosti sira

5 g sira odvagano je u tarionik i homogenizirano uz dodavanje malih količina destilirane vode zagrijane na 50 °C te se zatim kvantitativno prenijelo u Erlenmayerovu tikvicu, tako da ukupna količina vode bude 100 mL. Dobivenoj emulziji dodan je 1 mL fenolftaleina i tikvica je titrirana s 0,1 M NaOH do pojave blijedo crvene boje koja se mora zadržati dvije minute (Sabadoš, 1998). Titracijska kiselost sira izračunata je prema formuli:

$$^\circ SH = a * f * 8 \quad [2]$$

a - broj mL 0,1 M NaOH utrošene za neutralizaciju

f - faktor otopine natrijeve lužine (NaOH) 0,1 M = 1

8 – razrijeđenje

3.2.5. *Određivanje gustoće mlijeka*

Gustoća je fizikalno svojstvo mlijeka te općenito predstavlja omjer mase i volumena, a možemo je definirati kao broj koji pokazuje razliku u masi između jednakih volumena mlijeka i destilirane vode temperature 20 °C ili masa 1 L mlijeka. Ovisi o temperaturi pa se uz mjernu jedinicu g cm^{-3} , navodi i referentna temperatura. Određivanje gustoće mlijeka laktodenzimetrom (areometrom) zasniva se na Arhimedovom zakonu.

Mjerenje gustoće je provedeno tako da se menzura od 250 mL do vrha napunila s mlijekom. Potom se u menzuru uronio laktodenzimetar tako da u njoj pliva. Nakon što se laktodenzimetar stabilizirao, očitana je laktodenzimetarski broj odnosno relativna volumenska težina te temperatura mlijeka u °C (Bajt i sur., 1998).

3.2.6. Određivanje električne provodnosti i ukupnih otopljenih tvari (TDS) mlijeka i salamure

Električna provodnost se određivala pomoću konduktometra (TDS/Conductivity/°C meter with RS-232 CON 200 series, Oacton, Singapur) na način da se elektroda uronila u mlijeko/salamuru te očitala vrijednost električne provodnosti/TDS-a nakon što se vrijednost pri određenoj temperaturi ne ustali. Nakon upotrebe, elektroda je isprana destiliranom vodom te posušena staničevinom.

3.2.7. Određivanje mliječne masti u mlijeku i vrhnju butirimetrijskom metodom prema Gerberu

Metoda se zasniva na kemijskom otapanju proteina mlijeka (kazeina) i zaštitne opne globula mliječne masti sumpornom kiselinom. Kako bi se lakše odvojila mast dodaje se amilni alkohol koji snižava površinsku napetost mlijeka. Potom se provodi centrifugiranje pri čemu se odvaja mast čija se količina očita na skali butirometra pri temperaturi od 65 °C (Sabadoš, 1998).

Određivanje mliječne masti u mlijeku

Trbušastom pipetom u butirometar je otpipetirano 10 mL sumporne kiseline, zatim 11 mL mlijeka te na kraju 1 mL izomamilnog alkohola. Pri tome treba voditi računa da se pipetiranje vrši uz stjenku butirometra kako ne bi došlo do miješanja faza i burne reakcije prije zatvaranja butirometra. Nakon toga je butirometar začepljen, a sadržaj je dobro promućkan kako bi se mlijeko u potpunosti otopilo. Uslijed mućkanja je došlo do razvoja topline te promijene boje u tamnosmeđu. Butirometar je zatim stavljen u prethodno zagrijanu (65 °C) centrifugu (Nova Safety, Funke-Gerber, Njemačka), a centrifugiranje je trajalo 5 minuta. Nakon centrifugiranja na skali butirometra se očitala količina mliječne masti.

Određivanje mliječne masti u vrhnju

Odvagano je 20 g promiješanog vrhnja koje se razrijedilo s 80 g vode, a potom ugrijalo na 40 °C i promiješalo. Uzorak se potom se ohladio na 20 °C i dalje se postupak provodio jednako kao i pri određivanju sadržaja masti u mlijeku. U ovom slučaju koristio se butirometar za vrhnje.

3.2.8. *Određivanje udjela suhe tvari u mlijeku i siru direktnom metodom za određivanje ukupne suhe tvari (sušenje u sušioniku)*

Korištena metoda temelji se na isparavanju vode iz uzorka za analizu sušenjem u sušioniku pri konstantnoj temperaturi od 102 ± 2 °C do konstantne mase.

Oprane i osušene aluminijske posudice s poklopcem su napunjene do 1/3 s kvarcnim pijeskom te potom stavljene na sušenje u sušioniku pri temperaturi od 102 ± 2 °C, na način da su posudice otvorene a poklopac naslonjen na njih. Nakon 30 minuta, posudice su izvađene u eksikator kako bi se ohladile do sobne temperature. Izvagane su na analitičkoj vagi, a zatim je u njih odpipetirano 10 mL mlijeka, odnosno izvagano 3-5 g sira. Posudice s uzorcima i poklopcima stavljene su u sušionik na sušenje 2 sata na 102 ± 2 °C. Nakon sušenja posudice se izvađene u eksikator kako bi se ohladile i mogle izvagati. Postupak se ponavljao do postizanja konstantne mase ili do prvog povećanja mase (Pravilnik, 2007). Udjel suhe tvari u mlijeku i siru izračunavan je prema formuli:

$$\frac{\text{zadnja odvaga - prazan lončić}}{\text{odvaga uzorka}} * 100 = \% \text{ suhe tvari} \quad [3]$$

3.2.9. *Određivanje pepela (udjela mineralnih tvari) u mlijeku i siru*

Mlijeko se upari i mineralizira na 550 °C. Dodatkom Mg-acetata (ili octene kiseline) olakšava se mineralizacija i vezuju hlapivi sastojci poput klora, fosfora i sumpora.

U prethodno izžarene u Mufovoj peći (650 °C) i ohlađene u eksikatoru porculanske lončice otpipetirano je 10 mL mlijeka, u koje je dodana kap octene kiseline (kako bi se zgrušao kazein). Uzorci su zatim stavljani u sušionik na temperaturu od 158 °C dok se sasvim nisu osušili. Zatim su lončići stavljani na žarenje u Mufovu peć na temperaturu od 550 °C dok sadržaj nije pobijelio. Lončići su potom ohlađeni u eksikatoru, izvagani te ponovno žareni dok nije postignuta konstanta masa ili prvo povećanja mase, nakon čega je izračunat postotak pepela u uzorku prema formuli:

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

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 uzoraka mlijeka (Trajković i sur., 1983).

3.2.10. *Određivanje udjela laktoze u mlijeku metodom prema Loof-Schoorlu*

Metoda se temelji na redukciji metala iz Luffove otopine (alkalna otopina bakra) djelovanjem laktoze zahvaljujući prisutnosti slobodne aldehidne, odnosno keto-skupine pri čemu kao posljedica te reakcije nastaje crveno-smeđi netopljivi talog Cu_2O . Titracijom suviška nereduciranih iona bakra (Cu^{2+}) ili titracijom istaloženog i otopljenog Cu_2O određuje se količina laktoze.

U tikvicu s brušenim grlom otpipetirano je 1 mL uzorka mlijeka. Dodano je 24 mL destilirane vode i 25 mL Luffove otopine. Tikvica je priključena na povratno hladilo i kuha uz lagano vrenje točno 10 minuta (nakon što je prva kap kapnula u tikvicu). Zatim je ohlađena pod mlazom tekuće vode, dodano je 15 mL 20 %- tne otopine kalij jodida, a potom oprezno, uz miješanje, 25 mL 25 %-tne otopine sulfatne kiseline. Izlučeni jod titrira se sa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na-tiosulfatom tako dugo dok boja uzorka ne prijeđe u žutu, a zatim je dodano 1 mL svježe pripremljene 2 %-tne otopine škroba i lagano nastavljena titracija Na-tiosulfatom sve do prijelaza tamnoplave u putenastu koja se treba zadržati nekoliko minuta. U račun se uzima u obzir zbroj utrošenih mililitara tiosulfata u obje titracije. Usporedno se radi slijepa proba gdje se umjesto 1 mL uzorka i 24 destilirane vode otpipetira 25 mL destilirane vode, a dalje se sve radi na isti način kao i s uzorkom (modifikacija prema Trajković i sur., 1983).

Izračun:

Slijepa proba troši $x \text{ ml } 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Uzorak troši $y \text{ ml } 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$(x-y) \cdot f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = z \text{ mL } 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad [5]$$

Iz tablice se za mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ očitaju mg laktoze u 1 mL uzorka

3.2.11. *Određivanje kuhinjske soli u siru*

U porculansku zdjelicu za žarenje odvagano je 2–3 g sira koji je zatim pažljivo zagrijavan do ugljenaste sirne mase. Ohlađena zdjelica ispirana je toplom destiliranom vodom i filtrirana. 50 mL dobivenog filtrata titrirano je otopinom srebro-nitrata uz indikator kalijev kromat do pojave boje cigle. Ispiranje se provodilo dok sva sol nije isperana iz ugljenaste mase sira.

Udio NaCl u siru računa se prema izrazu:

$$\% NaCl = b * 0,00585a * 100 \quad [6]$$

a – odvagana količina sira

b – mL 0,1 mol L⁻¹ otopine AgNO₃

0,00585 – empirijski koeficijent

3.2.12. *Određivanje proteinskog dušika u siru modificiranom 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 Kjeldahovu kivetu. Dodane su dvije tablete katalizatora i 25 mL koncentrirane H₂SO₄, te je sve lagano miješano dok se uzorak u potpunosti nije navlažio kiselinom (može se ostaviti preko noći, kako bi se spriječilo pjenjenje uzorka).

Tikvice se stavljene na nosač i na njih je montirana vakuum-kapa te je otvoren maksimalan protok vode. Sve zajedno je stavljeno na blok za spaljivanje, prethodno zagrijan na 400 °C. Postupak spaljivanja zbog sigurnosnih razloga provodio se u digestoru. Prvih 10 minuta spaljivanja proveden je uz maksimalan protok vode, nakon čega je protok vode smanjen. Spaljivanje se provodilo dok otopina nije postala bistra, bez promjene boje i bez neizgorenih 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 spuštene sigurnosna vratašca 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 Erlenmeyerovoj 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 stavljene 2 tablete katalizatora i 25 mL koncentrirane H₂SO₄. Postupak je dalje proveden na isti način kao i za uzorak.

Izračunavanje udjela dušika:

$$\%N = \frac{[(U-S)*N*1,4007]}{m} \quad [7]$$

U- volumen HCl-a utrošen za titraciju uzorka, mL

S- volumen HCl-a utrošena za titraciju slijepa probe, mL

N- molaritet kiseline (na 4 decimalne)

m- masa uzorka u g

$$\%proteina = N * F \quad [8]$$

Faktor (F) za preračunavanje dušika u proteine iznosi 6,38 za kazein i kazeinate.

3.2.13. Određivanje boje sira i salamure

Određivanje boje uzorka vršilo se CM- 3500d kolorimetrom. Za određivanje boje sira korištena je maska otvora 8 mm, a mjerenja su provedena u SCE (Specular Component Excluded) modu. Uzorak je postavljen na otvor maske pri čemu je izmjerena reflektancija u vidljivom području, te L*, a* i b* vrijednosti.

Određivanje boje salamure provedeno je uz masku otvora 30 mm, a mjerenja su provedena u SCE modu. Salamura je izlivena u kivetu te umetnuta u uređaj koji je potom mjerio transmitanciju u vidljivom području, te L*, a* i b* vrijednosti.

Prije početka mjerenja kalibriran je uređaj za masku otvora 8 mm, odnosno 30 mm. Obrada podataka vršena je u SpectraMagicNX programu.

ΔE^* , koji pokazuje koliko neki proizvod odstupa od referentne boje (tablica 3), računa se po formuli:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_{ref}^*)^2 + (a^* - a_{ref}^*)^2 + (b^* - b_{ref}^*)^2} \quad [9]$$

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 3. Značenje razlika između izmjerene ΔE^* vrijednosti i referentne

ΔE^*	Značenje
0,00-0,05	Razlike u tragovima
0,50-1,50	Mala razlika
1,50-3,00	Primjetna razlika
3,00-6,00	Značajna razlika
6,00-12,00	Velika razlika
>12,00	Vrlo velika razlika

3.2.14. Određivanje teksture sira

Tekstura uzoraka sira tipa feta, određena je pomoću tekstuometra (Ametek Lloyd Instruments Ltd., UK) s ćelijom od 50 kg. Uzorci sira pripremljeni su tako što su izrezani na jednake kockice veličine 2 cm³. Uzorci su komprimirani dva puta do 50% deformacije brzinom od 1 mm s⁻¹ (vrijeme razmaka između 2 ciklusa 5 s). Rezultati su obrađeni softverom NexygenPlus, a određeni su slijedeći parametri: tvrdoća, adhezivna sila, kohezivnost, adhezivnost (Nmm), gumenost, odgođena elastičnost (mm), žvkljivost (Nmm), otpornost, lom i žilavost (mm).

3.2.15. Mikrobiološke analize

Mikrobiološka analiza provedena je na svim uzorcima mlijeka (sirovo i pasteurizirano), sireva (1., 7., 14., 21., 28. dan), te na kontrolnoj salamuri prije stavljanja sira u nju. Svi uzorci za mikrobiološke analize izuzeti su u sterilnim uvjetima kako bi se spriječila mogućna naknadna kontaminacija. Sterilni uvjeti osigurani su suhom i mokrom sterilizacijom svog potrebnog posuđa, te pribora za uzorkovanje i pripremu uzorka. Radne površine sterilizirane su alkoholom i drugim dezinficijensima prije i tijekom mikrobioloških analiza, a kako bi aseptični uvjeti bili što bolji analize su provedene uz otvoreni plamen plamenika. Prilikom provedbe mikrobioloških analiza, obavezna je uporaba sterilnih rukavica, zaštitnih naočala i sterilne maske za usta kako ne bi došlo do eventualne kontaminacije od strane analitičara.

Kod uzoraka mlijeka (sirovo i pasteurizirano) praćena je prisutnost ukupnog broja mikroorganizama, kvasaca i plijesni, enterobakterija te koagulaza pozitivnih stafilokoka. Za ostale uzorke (sir i salamura) praćena je prisutnost kvasaca i plijesni, enterobakterija te koagulaza pozitivnih stafilokoka, dok prisutnost ukupnog broja mikroorganizama nije bilo potrebno pratiti budući da se prilikom proizvodnje sira mlijeku dodaje starter kultura pa je očekivan porast ukupnog broja mikroorganizama (Bajt i sur., 1998).

Korištene dehidrirane hranjive podloge:

Tryptic Glucose Yeast Agar, Biolife, Milano

Sabourad Dextrose Agar CAF 50, Biolife, Milano

Violet Red Biel Glucose Agar, Biolife, Milano

Baird Parker Agar Base, Liofilchem, Italija

Mikrobiološka analiza mlijeka i salamure

Mikrobiološka analiza navedenih uzoraka provedena je primjenom direktne metode nacjepljivanja decimalnih razrjeđenja na odgovarajuće hranjive podloge i inkubacijom na prikladnim temperaturama. Decimalna razrjeđenja pripremljena su tako da je 1 mL uzorka mlijeka ili salamure, odnosno 1 mL homogeniziranog razrijeđenog uzorka sira sterilnim nastavkom mikropipete prenesen u epruvetu s 9 mL fiziološke otopine. Dobiveno razrjeđenje u epruveti dobro je promiješano na rotacijskoj miješalici (MS2 Minishaker, IKA, Staufen, Njemačka). Novim sterilnim nastavkom mikropipete izuzet je 1 mL pripremljenog razrjeđenja i prenesen u slijedeću epruvetu koja sadrži 9 mL fiziološke otopine. Postupak se ponavljao dok nije dobiven željeni broj decimalnih razrjeđenja.

Za analizu sira pobilo je potrebno prethodno pripremiti uzorak tako da je izvagano 20 g sira koje se usitnilo u tarioniku uz postupno dodavanje prethodno pripremljene i na 45 °C zagrijane 2 %-

tne otopine natrijeva citrata. Homogenizirana otopina sira prebačena je u steriliziranu i ohlađenu Erlenmeyerovu tikvicu sa staklenim zrcima te je korištena kao ishodišno razrjeđenje za pripremu svih ostalih.

Uzorci namijenjeni za određivanje broja enterobakterija i koagulaza pozitivnih stafilokoka naciepljeni su ravnomjernim razmazivanjem 100 µL decimalnog razrjeđenja pomoću štapića po Drigalskom po podlozi razlivenoj na Petrijevu ploču. Prilikom naciepljivanja jedan kraj poklopca Petrijeve ploče podignut je tek toliko da se između njega i donjeg dijela Petrijeve ploče može mikropipetom, držanom pod kutom od 45 ° dosegnuti do sredine dna ploče. Prilikom unošenja mikropipete u Petrijevu ploču ne smije se vrhom mikropipete dodirnuti ni poklopac ni rub ploče. Naciepljene ploče okrenute su dnom prema gore i postavljene na inkubaciju u termostat (Tip 3u1Uniblok, INKO, Zagreb, Hrvatska) pri 37 °C na 3 dana.

Metoda za određivanje broja kvasaca i plijesni te ukupnog broja mikroorganizama započela je pipetiranjem 1 mL uzorka određenih decimalnih razrjeđenja na sterilnu plastičnu Petrijevu zdjelicu, pri čemu je korišten sterilni nastavak mikropipete. Uzorci su zatim preliveni s 10-12 mL prethodno pripremljene hranjive podloge (otopljena na 100 °C i ohlađena u vodenoj kupelji na temperaturi od 43 do 45 °C). Ploče su pažljivo, kružnim potezima, izmiješane te nakon što su ohlađene, okrenute su i stavljene u termostat na 30 °C. u trajanju od 72 sata.

Po završetku zadane inkubacije izbrojane su narasle kolonije. Za brojenje su odabrane one podloge na kojima je naraslo od 30 do 300 kolonija. Izračuna se broj naraslih kolonija po mL odnosno CFU (colony forming unit)/mL po formuli:

$$\frac{CFU}{mL} = \frac{\text{broj kolonija}}{\text{nasaden volumen}} * \text{recipročna vrijednost decimalnog razrjeđenja} \quad [10]$$

3.2.16. *Senzorska analiza sira*

Senzorsko ocjenjivanje sira tipa feta provodilo se 7., 14., 21. i 28. dan čuvanja u salamuri određenog sastava. Ocjenjeni su izgled, boja, konzistencija, prerez, miris i okus prema obrascu prikazanom u Tablici 4.

Tablica 4. Maksimalan broj bodova za ocjenu senzorskih svojstava sira tipa Feta te opis pojedinog svojstva

Svojstvo i opis svojstva	Broj bodova
Izgled (snježno bijeli, homogeni sir uz mogućnost manjih pukotina u teksturi)	2
Boja (porculansko bijela, snježno bijela)	1
Konzistencija (mekana do polutvrda tekstura, kremasta)	2
Prerez (homogen, moguće manje pukotine u siru)	3
Miris (kiselkasto mliječni, blago pikantan)	2
Okus (kiseli i slani okus, lagano pikantan okus)	10
Ukupno	20

3.2.17. *Određivanje promjene mase sira i volumena salamure*

Sir je stavljen u posude sa salamurom u omjeru sira i salamure 1:4. Promjene u masi sira i volumenu salamure praćene su 7., 14., 21. I 28. dan. Masa sira određivana je na laboratorijskoj vagi, a volumen salamure određivan je pomoću menzure od 500 mL.

3.2.18. *Obrada podataka*

Svi pokusi su ponovljeni dva puta, a kontrolni uzorak četiri puta. Izračunate su srednje vrijednosti i standardne devijacije za sva mjerenja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj djelomične zamjene kuhinjske soli s kalijevim kloridom, njegov utjecaj na fizikalno-kemijska i senzorska svojstva sira tipa feta te pratiti navedene parametre tijekom 28 dana hladnog skladištena uzoraka, odnosno zrenja uzoraka u salamuri na temperaturi hladnjaka od +4 °C do +8 °C.

4.1. Rezultati analize mlijeka

Proizvodnja sira tipa feta započela je standardizacijom i pasterizacijom kravljeg mlijeka, a fizikalno-kemijska svojstva mlijeka prikazana su tablicom 5. Korišteno mlijeko zadovoljava prosječni kemijski sastav za kravlje mlijeko: udio mliječne masti 3,2-5,5 %, udio laktoze 4,6-4,9 %, udio suhe tvari 11-14 %, udio pepela 0,6-0,8 % (Tratnik i Božanić, 2012). Titracijska kiselost korištenog sirovog mlijeka blago je povećana s obzirom je titracijska kiselost sirovog mlijeka (°SH) obično između 6,6 i 6,8. Uzrok tomu može biti zbog većeg udjela kalcija, citrata, proteina i fosfata u mlijeku. Uspoređujući fizikalno-kemijske parametre sirovog te mlijeka nakon standardizacije i pasterizacije može se zaključiti da ti procesi ne utječu značajno na parametre prikazane tablicom 5. Osim smanjenja mliječne masti, koja je standardizirana na približno 2,9 %, nije došlo do značajnijih promjena u fizikalno-kemijskim svojstvima mlijeka.

Tablica 5. Rezultati fizikalno-kemijskih analiza sirovog i pasteriziranog kravljeg mlijeka (n=4)

Parametar	Sirovo mlijeko	Pasterizirano mlijeko
pH	6,77±0,05	6,63±0,07
°SH	6,90±0,66	7,15±0,14
Električna provodnost (ms)	2,99±1,62	3,74±1,13
TDS (g L ⁻¹)	1,79±0,83	1,76±0,91
Mliječna mast (%)	4,40±0,48	2,90±0,00
Laktoza (%)	4,88±0,00	5,11±0,00
Suha tvar (%)	13,29±0,00	12,03±0,00
Pepeo (%)	0,75±0,00	0,81±0,00

Tablicom 6 prikazani su rezultati mikrobiološke analize sirovog i pasteriziranog mlijeka. Granična dopuštena vrijednost za ukupan broj mikroorganizama u sirovom mlijeku prema Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (Pravilnik, 2017) je $5 \log \text{CFU mL}^{-1}$. Analizirajući parametre za sirovo mlijeko može se primijetiti da je ukupan broj nešto veći od $5 \log \text{CFU mL}^{-1}$ te se takvo mlijeko ne smije koristiti za proizvodnju sira bez prethodne pasterizacije. Broj enterobakterija u sirovom mlijeku u dopuštenim je granicama između 1 i $5 \log \text{CFU mL}^{-1}$. Pasterizacijom je uspješno provedena, budući da je smanjen ukupan broj mikroorganizama, ali i enterobakterija. Koagulaza pozitivni stafilocoki nisu pronađeni u sirovom niti u pasteriziranom mlijeku.

Tablica 6. Prosječne vrijednosti ($\log \text{CFU mL}^{-1}$) parametara mikrobioloških analiza sirovog i pasteriziranog kravljeg mlijeka (n=4)

Uzorak	Ukupan broj	Kvasci i plijesni	Enterobakterije	Koagulaza pozitivni stafilocoki
Sirovo mlijeko	5,33±0,30	4,54±1,35	3,27±0,83	0,00±0,00
Pasterizirano mlijeko	4,11±2,18	2,98±1,24	0,12±0,24	0,00±0,00

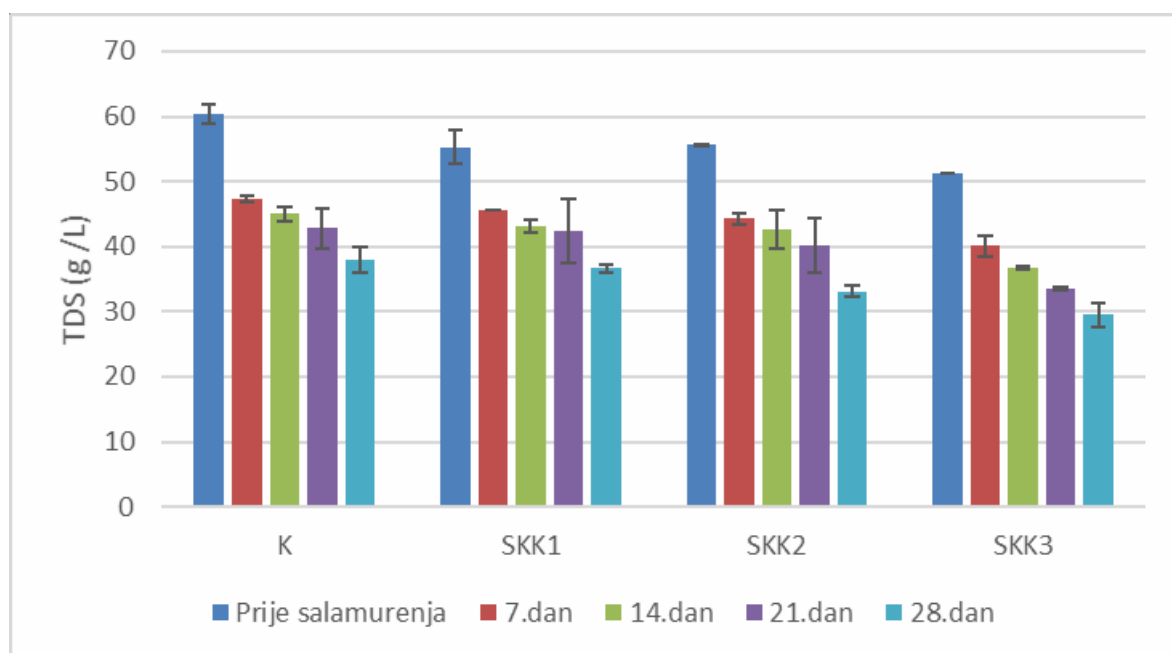
4.2. Rezultati analize salamure

Tablicom 7 su prikazane pH vrijednosti salamura. Kod svih salamura (K: 100 % NaCl; SKK1: 75 % NaCl i 25 % KCl; SKK2: 50 % NaCl i 50 % KCl; SKK3: 25 % NaCl i 75 % KCl) zabilježen je rast pH vrijednosti tijekom 28 dana čuvanja. Uspoređujući salamure međusobno vidimo da je najmanji rast zabilježen kod salamure K (100 % NaCl), a najveći rast zabilježen je kod SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl). Može se zaključiti da što je veći udio KCl-a u salamuri, to je veća pH vrijednost. 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 (Tratnik i Božanić, 2012).

Tablica 7. pH vrijednosti salamura: K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira (n=2)

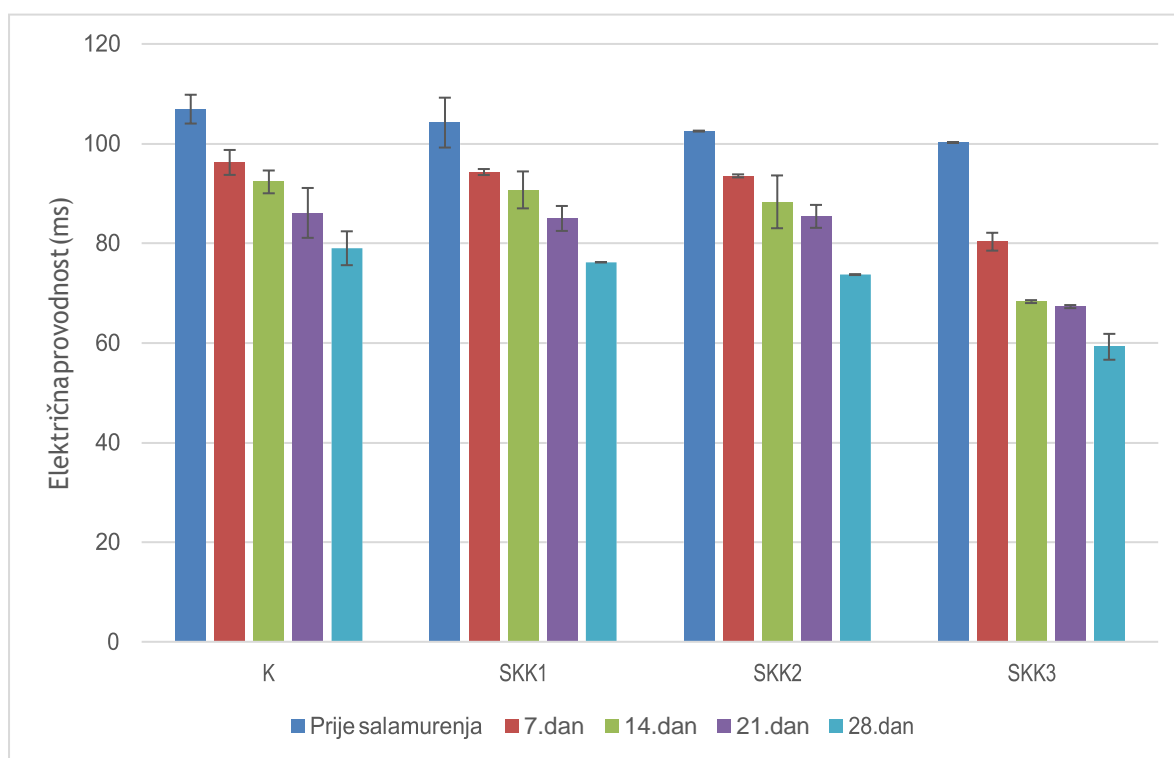
	K	SKK1	SKK2	SKK3
Prije salamurenja	4,70±0,00	4,70±0,00	4,70±0,00	4,70±0,00
7.dan	4,77±0,02	4,83±0,01	4,87±0,00	5,07±0,05
14.dan	4,88±0,09	4,87±0,02	4,88±0,00	5,08±0,03
21.dan	4,91±0,06	4,92±0,00	5,03±0,00	5,05±0,01
28.dan	4,99±0,06	5,07±0,00	5,20±0,03	5,23±0,00

Slikom 7. prikazane su ukupne otopljene tvari (TDS) pojedinih salamura. Najveće vrijednosti ukupno otopljenih soli pokazuje salamura K (100 % NaCl) tijekom svih dana čuvanja, dok najmanje vrijednosti zabilježene su kod salamure SKK3. Što je veći udio natrijevog klorida u salamuri to je veća vrijednost ukupno otopljenih soli. Kod svih uzoraka se TDS tijekom vremena čuvanja smanjuje.



Slika 7. TDS (g L^{-1}) salamura: K (100 % NaCl) ($n=4$); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira ($n=2$)

Slikom 8 prikazani su rezultati električne provodnosti ispitivanih salamura. Rezultati izmjerene električne provodnosti prate rezultate ukupno otopljenih soli. Električna provodnost salamure ovisi o njezinu sastavu. Što je manja koncentracija natrijevog klorida, to je električna provodnost salamure manja, što se može vidjeti iz slike 8 na kojoj su prikazane vrijednosti električne provodnosti salamura različitih koncentracija. Kod salamure SKK3 28.dan zabilježena je najmanja vrijednost električne provodnosti (59,2 mS), a najveća u kontrolnoj salamuri prije salamurenja (106,9 mS). Također, električna provodnost salamure opada duljim vremenom čuvanja kod svih uzoraka.



Slika 8. Električna provodnost (mS) salamura K (100 % NaCl) ($n=4$); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira ($n=2$)

Tablica 8 prikazuje rezultate dobivene mjerenjem boje salamure različitih koncentracija. Parametar L^* predstavlja svjetlinu ispitivanog uzorka ($L^*=100$, potpuno bijelo), parametar a^* označava raspon boja zelena ($-a^*$) ili crvena ($+a^*$), a parametar b^* označava raspon boja plava ($-b^*$) ili žuta ($+b^*$) (KONICA MINOLTA, 1998). Promatrajući parametar L^* može se vidjeti da se on smanjuje kod svih uzoraka tijekom vremena čuvanja. Najmanje smanjenje parametra L^* zabilježeno je kod kontrolnog uzorka, što govori da je on najsvjetliji (99,84 – 92,36). Kod uzoraka SKK2 i SKK3 zabilježen je značajan pad vrijednosti parametra L^* uspoređujući vrijednosti na početku i na kraju čuvanja (SKK2: 99,75 – 48,62; SKK3: 99,49 – 51,70).

Promatrajući parametar a^* , vidimo da kontrolna salamura (100 % NaCl) daje više zelenu boju, dok ostale salamure s određenim udjelom kalijevog klorida (SKK1, SKK2, SKK3) približavaju se više crvenoj boji.

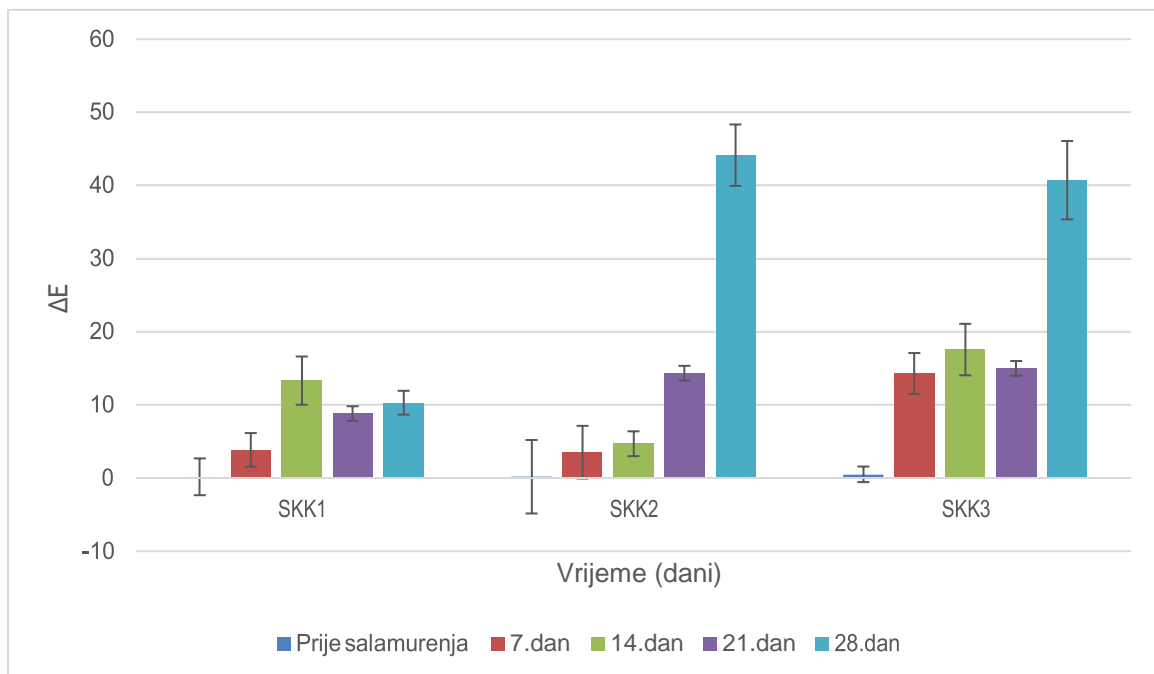
Parametar b^* za sve uzorke je pozitivna vrijednost što znači da se više približava žutoj boji. Kod svih uzoraka parametar b^* raste tijekom vremena čuvanja. Kontrolna salamura ima najmanje vrijednosti parametra b^* , dok salamure SKK2 i SKK3 imaju najveće vrijednosti. Može se zaključiti da je kontrolna salamura znatno bjelija i svjetlija od salamura s 50 % i 75 % KCl-a.

Tablica 8. L^* , a^* i b^* vrijednosti za uzorke salamure K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75% NaCl i 25% KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl); SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira (n=2)

		L^*	a^*	b^*
K	Prije salamurenja	99,84±0,11	0,03±0,00	0,08±0,02
	7.DAN	96,77±0,13	-0,31±0,04	3,77±0,14
	14.DAN	91,94±1,77	-0,12±0,25	4,93±0,34
	21.DAN	92,64±0,42	-0,24±0,07	5,94±0,30
	28.DAN	92,36±0,60	-0,12±0,03	6,33±0,03
SKK1	Prije salamurenja	99,71±0,21	0,05±0,04	0,17±0,08
	7.DAN	92,99±5,11	-0,08±0,35	4,38±0,69
	14.DAN	78,79±10,59	0,38±0,13	6,96±0,42
	21.DAN	83,90±8,87	0,27±0,16	7,07±0,57
	28.DAN	82,13±8,51	0,34±0,27	7,48±0,30

SKK2	Prije salamurenja	99,75±0,08	0,08±0,01	0,23±0,04
	7.DAN	93,33±5,47	-0,04±0,47	4,56±1,16
	14.DAN	87,66±1,20	0,20±0,05	6,85±0,62
	21.DAN	78,47±1,87	0,41±0,21	8,02±1,05
	28.DAN	48,62±3,26	-0,55±0,03	12,31±2,21
SKK3	Prije salamurenja	99,49±0,00	0,07±0,00	0,45±0,00
	7.DAN	82,67±5,95	0,50±0,35	6,03±0,57
	14.DAN	74,42±18,85	0,39±0,29	6,18±1,56
	21.DAN	77,73±11,11	0,51±0,18	7,43±0,97
	28.DAN	51,70±7,85	0,17±0,71	10,30±3,97

Slikom 9 prikazane su izračunate vrijednosti ΔE , odnosno odstupanje boje salamure s različitim koncentracijama kalijevog klorida od boje kontrolne salamure. Salamura SKK1 bojom najmanje odstupa od kontrolnog uzorka. Najveće odstupanje boje od kontrolne salamure izmjereno je 28. dan kod salamura SKK2 (44,15) i SKK3 (40,73).



Slika 9. ΔE vrijednosti za uzorke salamure SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira (n=2) u odnosu na kontrolni uzorak

4.3. Rezultati analize sira

Tablica 9 prikazuje kiselost sira tijekom 28 dana čuvanja u salamurama različitih koncentracija. pH vrijednost sira u kontrolnoj salamuri (100 % NaCl) kao i u ostalim salamurama raste što je dulji period čuvanja sira, dok titracijska kiselost ($^{\circ}SH$) pada s vremenom. Kod svih uzoraka sireva izmjereno je smanjenje $^{\circ}SH$ vrijednosti. Najveću pH vrijednost (5,39), a najmanju $^{\circ}SH$ vrijednost (26,4) tijekom svih 28 dana čuvanja imao je sir čuvan u salamuri SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl). Do povećanja pH vrijednosti i smanjenja $^{\circ}SH$ vrijednosti dolazi zbog hidrolize proteina i utjecaja razgradnih produkata (Tratnik i Božanić, 2012).

Tablica 9. Rezultati kiselosti (pH) i titracijske kiselosti ($^{\circ}SH$) sira tipa feta: K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira (n=2).

Uzorak	K		SKK1		SKK2		SKK3	
	pH	$^{\circ}SH$	pH	$^{\circ}SH$	pH	$^{\circ}SH$	pH	$^{\circ}SH$
Prije salamurenja	4,85±0,10	83,2±0,0	4,85±0,10	83,2±0,0	4,85±0,10	83,2±0,0	5,04±0,00	63,2±0,0
7.dan	4,87±0,13	46,5±7,6	4,85±0,03	43,3±9,11	4,93±0,03	42,8±15,3	5,16±0,06	21,6±1,1
14.dan	5,00±0,11	34,8±5,4	5,06±0,14	30,4±9,1	4,88±0,01	31,2±10,2	5,18±0,05	20,3±0,4
21.dan	5,13±0,11	30,0±4,0	5,02±0,07	33,2±2,8	5,14±0,01	16,5±1,6	5,21±0,01	24,0±0,0
28.dan	5,23±0,10	35,9±1,4	5,15±0,04	28,4±0,6	5,32±0,12	22,2±1,5	5,39±0,01	26,4±0,0

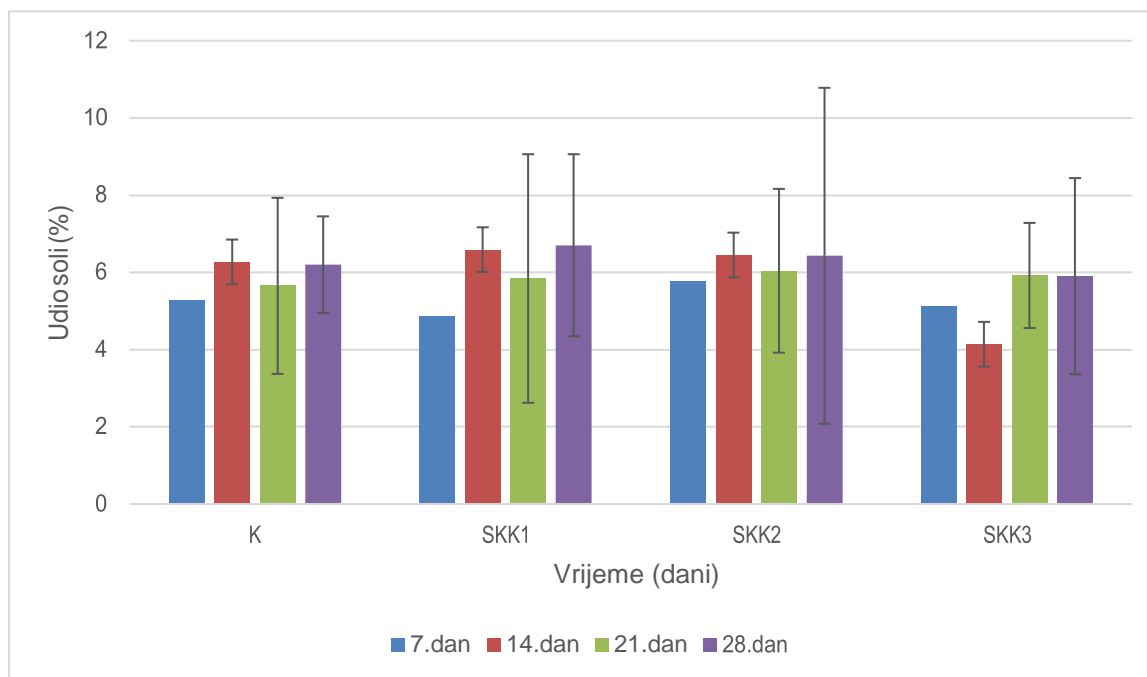
Tablicom 10 prikazani su udjeli suhe tvari i pepela u sirevima 7. i 28. dana čuvanja u salamurama K, SKK1, SKK2, SKK3. Udio suhe tvari 28. dan smanjio se kod svih uzoraka u odnosu na 7. dan čuvanja. Sir u salamuri SKK3 ima najveći udio suhe tvari 28. dana čuvanja, dok sirevi u kontrolnoj i u SKK1 salamuri imaju najmanje udjele suhe tvari 28. dana čuvanja i međusobno se značajno ne razlikuju. Udio pepela povećao se 28. dan u svim uzorcima sira u odnosu na 7. dan. 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 10. Udio suhe tvari (%) i pepela (%) u siru nakon 7. i 28. dana čuvanja: K (100 % NaCl) (n=4), SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) (n=2)

	Udio suhe tvari (%)	Udio pepela (%)
K		
7.dan	42,73±0,00	1,91±0,00
28.dan	34,19±5,84	5,99±0,36
SKK1		
7.dan	42,73±0,00	1,91±0,00
28.dan	34,12±3,86	6,40±3,40
SKK2		
7.dan	42,73±0,00	1,91±0,00
28.dan	36,26±8,20	5,56±10,56
SKK3		
7.dan	42,73±0,00	1,91±0,00
28.dan	39,89±2,78	6,09±2,16

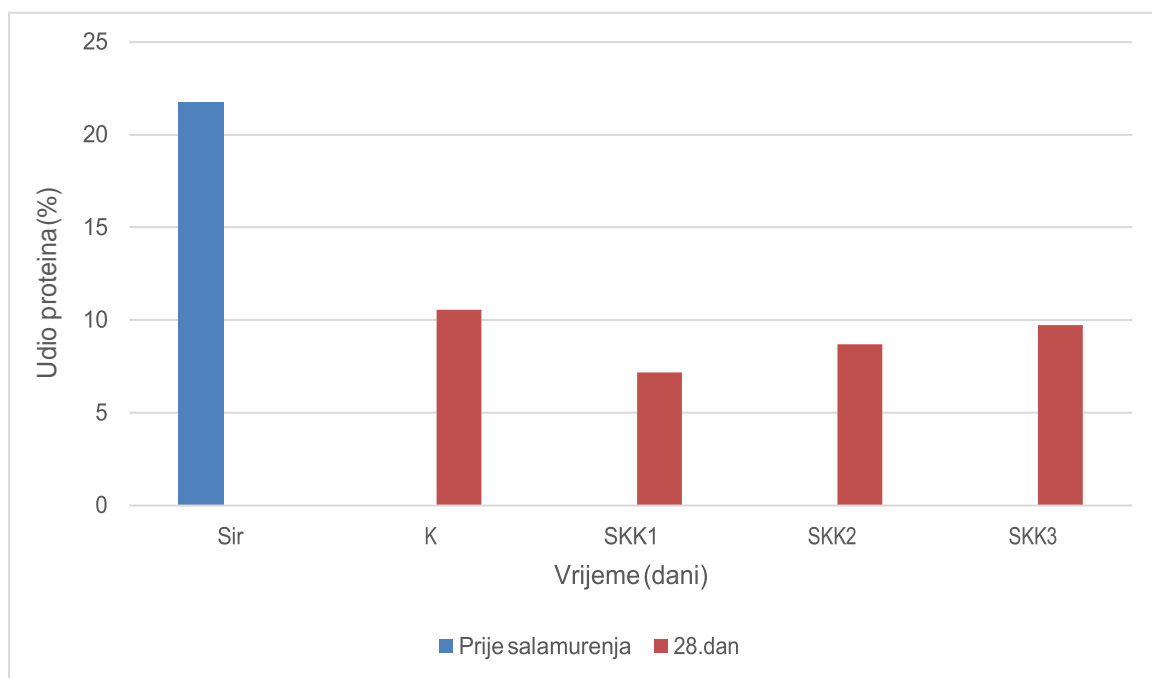
Slikom 10 prikazane su promjene udjela soli kod sireva u salamuri K, SKK1, SKK2 i SKK3 kroz 28 dana čuvanja. Duljim čuvanjem sira u salamuri veća koncentracija soli prodire u sir te je on slaniji. Iako su kod uzoraka zabilježene varijacije u udjelu soli tijekom 28 dana, svim

uzorcima je zajedničko veći udio soli 28. dan u odnosu na 7.dan. Uzorak sira u salamuri s 25 % NaCl-a i 75 % KCl-a (SKK3) ima najmanje soli, dok kod ostalih nema značajnijih razlika. Osim o pH vrijednosti sirne mase i koncentraciji salamure, prodiranje soli u sir ovisi i o temperaturi (Tratnik i Božanić, 2012).



Slika 10. Udio soli (%) u sirevima tipa feta: K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) te SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira (n=2)

Slika 11 prikazuje udio proteina koji su određivani prije salamurenja i nakon 28 dana čuvanja u salamuri određenih koncentracija soli. Na svim je uzorcima sira zabilježeno značajno smanjenje udjela proteina, što je posljedica primarnog zrenja sira prilikom kojeg dolazi do proteolize. Najznačajnije smanjenje udjela proteina određeno je kod uzoraka sira čuvanih 28 dana u SKK1 salamuri, dok je kod uzoraka sira čuvanih u kontrolnoj salamuri zabilježena najmanja promjena udjela proteina u siru. Stupanj razgradnje proteina ovisi o trajanju zrenja (Tratnik i Božanić, 2012). U istraživanju zamjene natrijevog s kalijevim kloridom u proizvodnji sira tipe feta, dobiveni su rezultata koji pokazuju da korištenjem smjesa NaCl/KCl u omjeru 3:1 i 1:1 nije utjecalo na opseg i karakteristike proteolize (Katsiari i sur., 2000b). U istraživanjima na drugim vrstama sira došlo je do smanjenja udjela proteina kao posljedica zrenja sira (Guinee i sur., 2007).



Slika 11. Udio proteina (%) u siru prije salamurenja i u sirevima u salamuri K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl); SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja sira (n=2)

Tablicom 11 prikazani su rezultati mikrobiološke analize sira (broj kvasaca i plijesni, enterobakterija i koagulaza pozitivnih stafilocoka) tijekom 28 dana čuvanja. Uspoređujući broj kvasaca i plijesni prije salamurenja i 28. dan čuvanja može se vidjeti da se kod svih uzoraka povećao. Međutim, uspoređujući broj kvasaca i plijesni 7. dan i 28. dan čuvanja može se vidjeti da se smanjio kod svih uzoraka. Enterobakterije su kod svih uzoraka sira unutar dopuštenih granica propisanih Zakonom o higijeni hrane i mikrobiološkim kriterijima za hranu (Zakon, 2018). Koagulaza pozitivni stafilocoki nisu pronađeni niti u jednom uzorku sira prilikom čuvanja.

Tablica 11. Prosječne logaritamske vrijednosti ($\log \text{CFU mL}^{-1}$) mikrobioloških analiza sira u salamuri; K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl); SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2)

Uzorak	K			SKK1			SKK2			SKK3		
Mikroorganizmi	¹ KIP	² E	³ KPS	KIP	E	KPS	KIP	E	KPS	KIP	E	KPS
Prije salamurenja	2,30±1,22	1,58±1,56	0,00±0,00	3,05±1,24	2,33±4,31	0,00±0,00	3,55±5,02	0,00±0,00	0,00±0,00	4,38±0,71	0,00±0,00	0,00±0,00
7. dan	6,74±2,63	1,38±2,51	0,00±0,00	6,96±2,53	1,29±5,12	0,00±0,00	6,93±1,69	1,45±5,78	0,00±0,00	7,12±2,45	0,68±0,89	0,00±0,00
14. dan	4,97±1,68	1,50±5,31	0,00±0,00	6,49±3,01	1,64±1,58	0,00±0,00	6,21±1,36	1,43±1,98	0,00±0,00	6,63±2,30	0,15±0,25	0,00±0,00
21. dan	6,55±1,89	1,19±2,46	0,00±0,00	6,28±1,69	0,83±1,87	0,00±0,00	6,24±1,85	0,86±2,32	0,00±0,00	6,68±3,98	0,54±0,98	0,00±0,00
28. dan	5,89±2,01	1,17±1,65	0,00±0,00	5,92±5,60	0,86±6,30	0,00±0,00	6,86±3,46	1,07±4,25	0,00±0,00	6,70±2,76	0,65±1,65	0,00±0,00

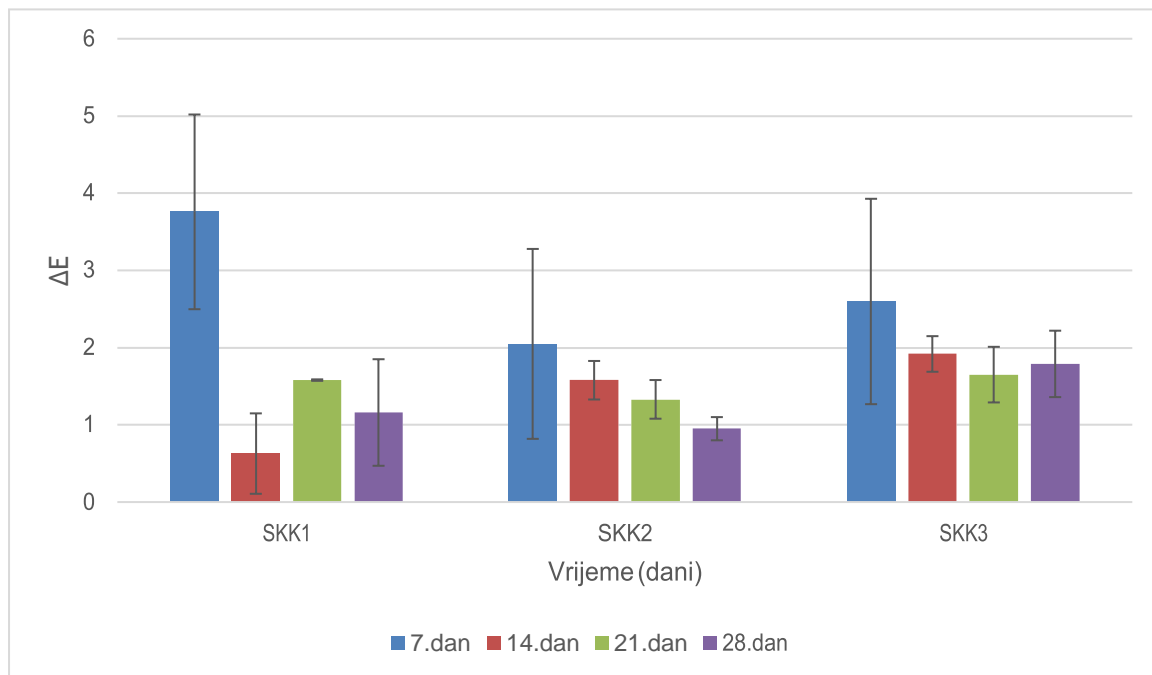
¹KIP- kvasci i plijesni; ²E- enterobakterije; ³KPS- koagulaza pozitivan stafilokok

Tablicom 12 su prikazani rezultati mjerenja boje sira čuvanih u salamurama različitim koncentracija tijekom 28 dana. Vrijednosti parametra L^* ne mijenjaju se značajno tijekom vremena čuvanja, iako su prisutne oscilacije između uzoraka. Svi sirevi imaju visoke vrijednosti parametra L^* što ukazuje da je sir svijetao, što je karakteristično za sir tipa feta. Vrijednosti parametara a^* su kod svih uzoraka sira negativnog predznaka, a vrijednosti parametra b^* su za sve uzorke sira pozitivnog predznaka i veće od 10 što upućuje da sir ima žućkastu nijansu. Dobivene vrijednosti parametra L^* , a^* i b^* možemo usporediti s rezultatima senzorske analize, kod kojih je uočeno da boja sira nije čisto bijela, zbog čega su neki uzorci dobili niže ocjene za boju.

Tablica 12. L^* , a^* i b^* vrijednosti za uzorke sira; K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2).

		L^*	a^*	b^*
K	Prije salamurenja	93,52±0,93	-0,49±0,40	13,68±1,46
	7.dan	94,21±0,53	-0,33±0,24	9,76±0,41
	14.dan	91,57±2,55	-0,47±0,43	13,11±2,18
	21.dan	91,80±1,91	-0,50±0,25	11,71±1,69
	28.dan	92,45±0,13	-0,93±0,43	10,46±0,95
SKK1	7.dan	91,91±2,54	-0,44±0,22	12,73±0,55
	14.dan	91,49±0,26	-0,96±0,14	12,73±1,44
	21.dan	90,37±0,99	-0,72±0,09	12,35±0,98
	28.dan	93,45±0,58	-0,41±0,64	10,74±0,29
SKK2	7.dan	94,35±0,37	-0,50±0,39	11,80±0,42
	14.dan	92,17±1,76	-0,77±0,08	11,68±1,87
	21.dan	92,97±2,04	-0,54±0,23	11,08±2,52
	28.dan	92,10±1,36	-0,35±0,26	11,13±1,22
SKK3	7.dan	92,46±0,01	-0,72±0,11	12,11±0,78
	14.dan	93,40±0,18	-0,55±0,11	12,53±0,03
	21.dan	93,27±0,30	-0,21±0,19	12,40±0,16
	28.dan	93,16±0,42	-0,05±0,40	11,85±0,16

Slika 12 prikazuje odstupanje boje sira SKK1, SKK2, SKK3 od sira čuvanog u kontrolnoj salamuri (ΔE) tijekom 28 dana. Najmanje odstupanje od kontrolnog uzorka zabilježeno je 14. dan kod sira u salamuri SKK1 (0,63), kod istog uzorka 7. dan zabilježeno je najveće odstupanje od kontrolnog. Kod sireva u salamurama SKK2 i SKK3 odstupanje od kontrolnog uzorka tijekom vremena od 28 dana se smanjuje.



Slika 12. ΔE vrijednosti za uzorke sira u salamuri SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2) tijekom 28 dana u odnosu na kontrolni uzorak.

Tablicom 13. prikazani su rezultati tvrdoće, adhezivnosti, kohezivnosti, gumenosti, žvackljivosti, otpornosti, loma i žilavosti uzoraka sira u salamurama K, SKK1, SKK2 I SKK3 tijekom 28 dana čuvanja.

Tvrdoća sireva se kod svih uzoraka smanjuje tijekom 28 dana čuvanja. Najveća tvrdoća izmjerena je 7. dan kod sira u salamuri SKK1, a najmanja 28. dan kod sira u salamuri SKK3 što odgovara senzorskoj analizi u kojoj je takav sir opisan kao dosta mekši od ostalih uzoraka. Kod svih uzoraka sira tvrdoća se postepeno smanjuje do 21. dana, dok kod 28. dana može se primijetiti veći pad. Dobiveni rezultati u skladu su s drugim istraživanjima u kojima se određivao utjecaj zamjene natrijevog klorida s kalijevim kloridom na tvrdoću sira u kojima su

sirevi s većim udjelom kalijevog klorida bili mekši u odnosu na kontrolni uzorak (Katsiari, 1997).

Kohezivnost u siru smanjuje se s vremenom kod uzoraka sira u salamuri K i SKK1 i ne razlikuju se značajno, dok kod ostala dva uzorka varira tijekom 28 dana čuvanja. Rezultati kohezivnosti uzoraka sira u salamuri K i SKK1 veći su u odnosu na sir u salamuri SKK2 i SKK3.

Adhezivnost tj. rad potreban da se savladaju sile između dodirne površine sonde uređaja i sira varira ovisno o vremenu čuvanja i koncentraciji salamure. Najveću adhezivnost ima sir u salamuri SKK3 7. dan čuvanja, dok najmanju adhezivnost ima sir u salamuri SKK2 28. dan čuvanja. Rezultati za sir u salamuri SKK3 veći su u odnosu na ostale uzorke tijekom svih dana čuvanja.

Gumenost odnosno energija potrebna za dezintegraciju krute i polukrute hrane do mjere pri kojoj je pogodna za gutanje varira kod uzoraka sira u salamuri SKK2 i SKK3. Kod uzorka sira u salamuri SKK1 gumenost se smanjuje tijekom vremena, kao i kod kontrolnog uzorka uz iznimku 21. dana gdje je došlo do povećanja gumenosti u odnosu na 14. dan. Najmanja gumenost izmjerena je kod sira u salamuri SKK3 28. dan čuvanja.

Rezultati žvkljivosti smanjuju se kod svih uzoraka tijekom 28 dana čuvanja. Smanjenje žvkljivosti tijekom vremena čuvanja može se objasniti preteolizom tijekom zrenja sira (Guinee i sur., 2007). Također najveću žvkljivost ima kontrolni uzorak 7. dan u odnosu na druge uzorke tog dana, kao i 28. dan. Uspoređujući uzorke međusobno, žvkljivost pada u nizu K, SKK1, SKK2, SKK3 odnosno povećanjem udjela kalijevog klorida u salamuri. Najmanju izmjerenu žvkljivost ima uzorak SKK3 28. dan. Otpornost sira kod svih uzoraka ne mijenja se značajno tijekom 28 dana čuvanja.

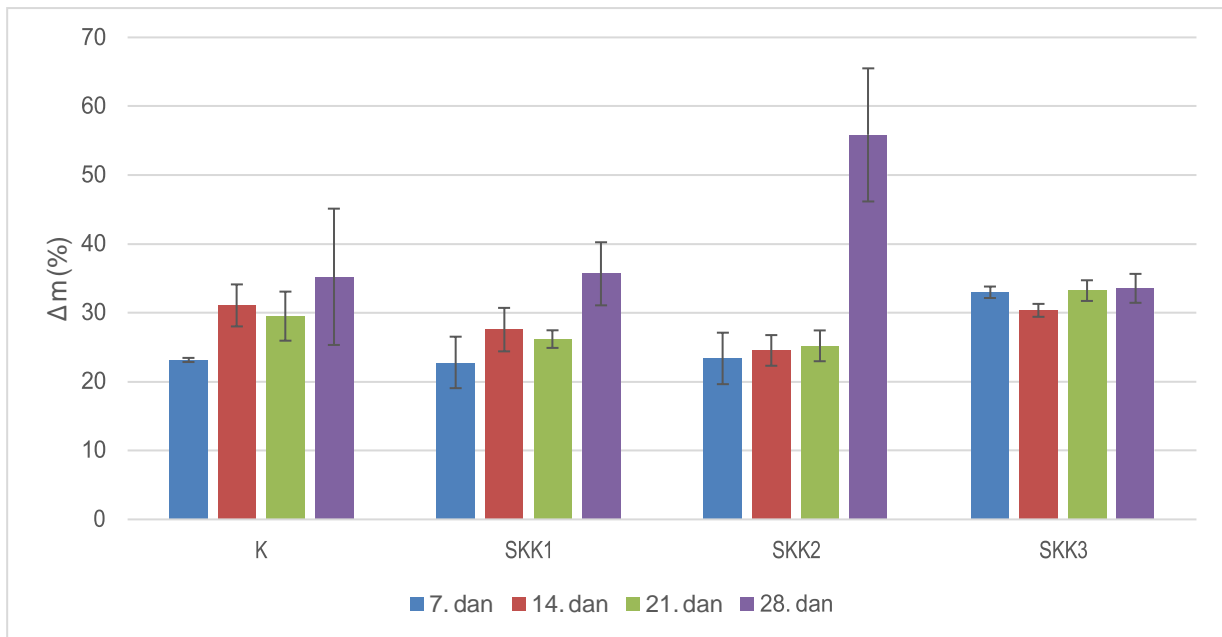
Rezultati loma sira smanjuju se tijekom vremena čuvanja kod svih uzoraka uspoređujući 7. s 28. danom čuvanja. Jednako kao i kod žvkljivosti, za lom kontrolnog uzorka potrebna je najveća sila koja pada kako se povećava udio kalijevog klorida u salamuri što odgovara istraživanjima provedenim na tu temu (Katsiari i sur., 1997). Prema tome, najmanji iznos sile potreban je 28. dan za uzorak u salamuri SKK3.

Kod uzoraka sira u salamurama K, SKK1 i SKK2 izmjereno je povećanje žilavosti usporedbom 7. i 28. dana čuvanja osim kod uzorka sira u salamuri SKK3 u kojem je došlo do smanjenja. Rezultati žilavosti za uzorak SKK3 viši su u odnosu na sve druge uzorke tijekom 28 dana čuvanja.

Tablica 13. Tekstura uzoraka sira u salamuri K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2)

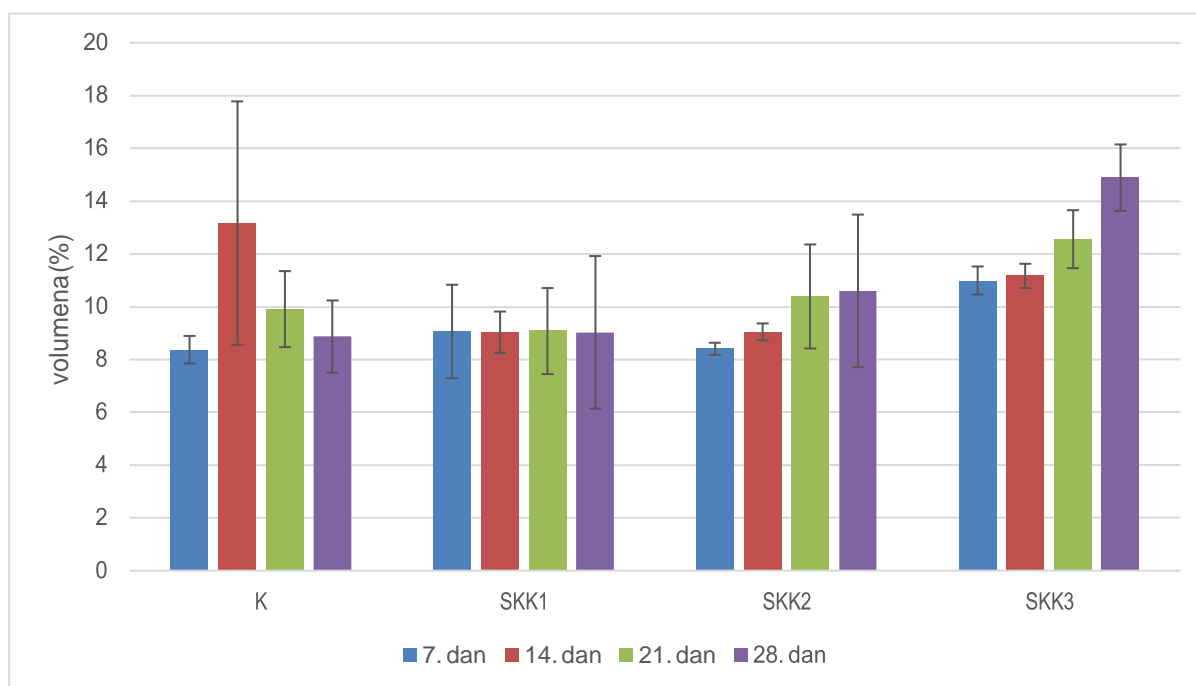
		Tvrdoća (N)	Adhezivna sila (N)	Kohezivnost	Adhezivnost (Nmm)	Gumenost(N)	Odgodena elastičnost (mm)	Žvakljivost (Nmm)	Otpornost	Lom(N)	Žilavost(mm)
K	7.dan	10,35±3,26	-0,15±0,04	0,28±0,05	0,51±0,11	3,00±1,27	-3,01±2,28	15,92±8,47	0,27±0,07	10,05±3,35	8,04±2,55
	14.dan	8,18±3,39	-0,11±0,05	0,24±0,03	0,44±0,45	1,98±0,95	-3,70±1,02	7,89±5,46	0,24±0,07	7,37±2,80	7,43±4,40
	21.dan	8,64±3,13	-0,16±0,06	0,25±0,02	0,53±0,07	2,14±0,71	-0,99±1,09	10,73±5,03	0,38±0,04	8,46±3,05	5,61±1,47
	28.dan	5,21±0,80	-0,13±0,04	0,22±0,02	0,46±0,19	1,17±0,27	-5,69±0,98	3,00±1,08	0,18±0,02	4,58±0,57	8,69±3,00
SKK1	7.dan	14,46±4,95	-0,17±0,03	0,27±0,01	0,39±0,29	3,93±1,40	-2,02±1,39	10,82±9,20	0,28±0,08	7,56±4,72	4,72±3,21
	14.dan	8,11±1,64	-0,14±0,06	0,26±0,02	0,50±0,10	2,14±0,54	-4,51±0,89	8,49±3,37	0,22±0,02	5,98±2,87	6,20±1,52
	21.dan	7,44±0,70	-0,12±0,02	0,24±0,04	0,43±0,09	1,76±0,40	-3,36±1,75	7,18±3,07	0,27±0,08	5,94±2,67	6,80±2,61
	28.dan	4,27±0,57	-0,09±0,02	0,23±0,03	0,38±0,05	0,96±0,16	-4,75±1,14	2,13±0,85	0,22±0,04	4,03±0,62	8,15±2,39
SKK2	7.dan	9,42±1,31	-0,11±0,04	0,24±0,01	0,37±0,15	1,77±0,34	-1,47±0,83	10,41±3,78	0,36±0,05	7,28±1,26	7,35±1,28
	14.dan	8,96±3,57	-0,18±0,08	0,28±0,05	0,56±0,23	2,53±1,12	-4,09±1,25	7,71±6,89	0,24±0,06	5,60±2,31	5,67±1,54
	21.dan	7,74±0,74	-0,15±0,03	0,24±0,04	0,68±0,18	1,90±0,47	-3,87±1,36	6,98±2,07	0,24±0,06	5,80±2,22	7,91±2,77
	28.dan	4,90±2,21	-0,13±0,05	0,25±0,02	0,35±0,02	1,20±0,44	-3,38±1,47	2,92±2,21	0,24±0,13	4,43±2,46	7,68±5,57
SKK3	7.dan	8,42±1,27	-0,14±0,04	0,22±0,04	0,77±0,25	1,47±0,50	-3,86±1,19	6,49±2,59	0,24±0,08	5,93±1,15	10,22±0,43
	14.dan	7,26±1,38	-0,18±0,05	0,24±0,02	0,76±0,13	1,97±0,40	-4,88±0,60	4,54±1,99	0,20±0,01	5,09±2,18	11,74±1,30
	21.dan	6,82±4,91	-0,19±0,03	0,21±0,02	0,47±0,20	1,45±1,17	-4,20±1,92	4,11±4,49	0,22±0,10	6,24±4,95	6,12±2,82
	28.dan	3,92±0,22	-0,15±0,05	0,23±0,02	0,71±0,25	0,92±0,12	-5,57±0,38	2,09±0,83	0,20±0,02	3,23±0,65	9,63±3,53

Slikom 13 je prikazana promjena mase sira (%) tijekom 28 dana čuvanja sira u salamurama K, SKK1, SKK2 i SKK3. Masa sireva se tijekom vremena čuvanja povećala kod svih uzoraka sira zbog migracije salamure u sirnu masu. Za sve sireve 28. dana je došlo do najvećeg povećanja mase zbog najduljeg vremena izlaganja salamuri. Uspoređujući uzorke međusobno najveće povećanje mase sira bilo je kod uzorka SKK2 28. dan. Uzorci su s vremenom čuvanja bili mekši, što je rezultat prodiranja vode i u sir veće mase.



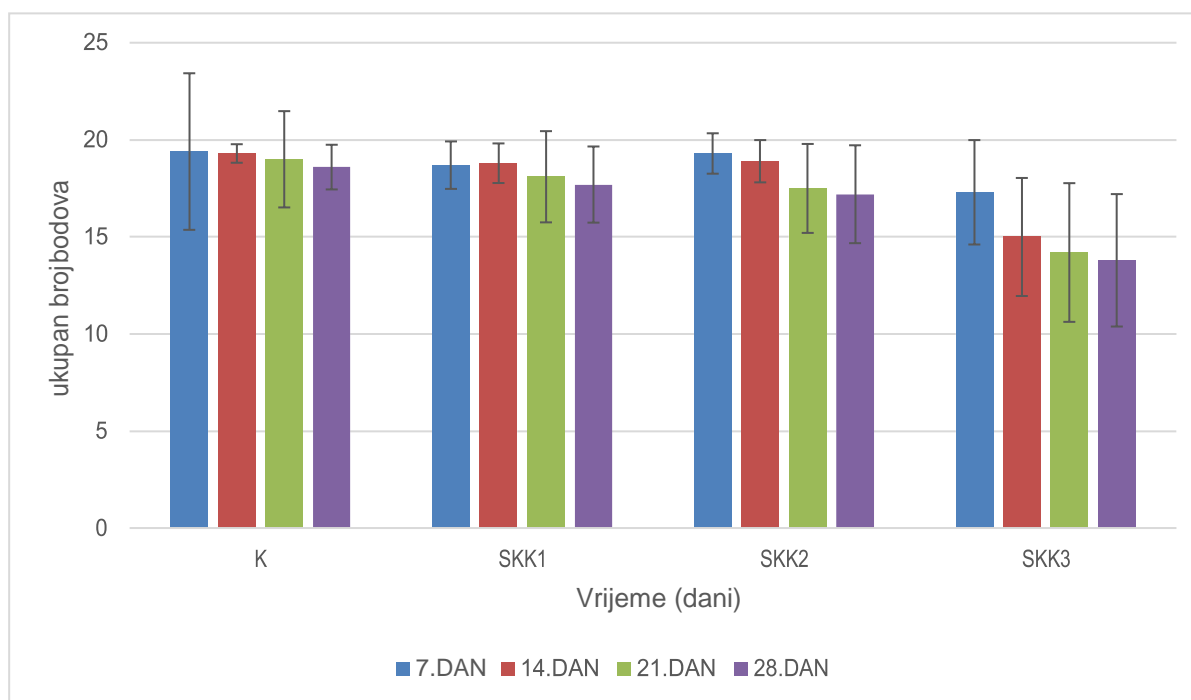
Slika 13. Povećanje mase sira (%) u salamurama; K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2)

Slikom 14 su prikazani rezultati (%) smanjenja volumena salamure tijekom 28 dana čuvanja. Kod uzorka SKK2 i SKK3 došlo je povećanja na gubitku volumena salamure tijekom vremena. Za razliku od toga, kod uzorka SKK1 gubitak na volumenu salamure ne razlikuje se značajno tijekom 28 dana čuvanja. Rezultati za uzorak K pokazuju da je najveći gubitak na volumenu salamure bio 14. dan. Uspoređujući međusobno uzorke, najveći gubitak na volumenu salamure bio je kod uzorka sira u salamuri SKK3 28. dana čuvanja. Općenito, volumen salamure smanjuje se zbog prodiranja salamure u sirnu masu što odgovara rezultatima povećanje mase sira.



Slika 14. Smanjenje volumena (%) salamura K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2)

Slikom 15 prikazane su prosječne vrijednosti ukupnog broja bodova senzorskog ocjenjivanja ispitivanih uzoraka sira. Najbolje ocjene dobio je kontrolni uzorak, sir u salamuri 100 % NaCl, a najlošije ocjene dobio je sir u salamuri SKK3 tijekom svih 28 dana čuvanja. Kod svih uzoraka sira produljenje vremena čuvanja, rezultiralo je padom ukupnog broja bodova. Razlog tomu je prodiranje veće koncentracije soli u sir tijekom duljeg vremena izlaganja soli. Sir u salamuri SKK3 28.dan dobio je najniže ocjene zbog preslanog i gorkog okusa, previše mekane konzistencije, nehomogenog prereza i boje koja nije bila snježno bijela. Dobiveni rezultati podudaraju se s drugim istraživanjima provedenim na kremastom siru, djelomičnom zamjenom natrijevog klorida kalijevim kloridom i drugim solima u kojima je uočena gorčina (Da Silva i sur., 2014).



Slika 15. Ukupan broj bodova (od max. 20) senzorskog ocjenjivanja ispitivanih uzoraka sireva u salamuri K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) i SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2)

U tablici 14. prikazani su rezultati senzorske analize sira po pojedinim svojstvima tijekom 28 dana čuvanja. Rezultati senzorske analize sira po pojedinim svojstvima prikazani su u Tablici 16. Ocjene za izgled sira kod svih uzoraka neznatno se razlikuju od kontrolnog uzorka. Razlog tomu može biti prisutnost većeg broja pukotina na površini sira te odstupanje od snježne boje sira, budući a su neki uzorci bili više žućkasti. Zbog odstupanja od bijele boje karakteristične za sir tipa feta, smanjene su ocjene za boju kod uzoraka (SKK1, SKK2, SKK3) u kojima je natrijev klorid zamijenjen kalijevim kloridom.

Nije zabilježeno značajnije odstupanje konzistencije uzoraka sira u salamuri SKK1, SKK2 i SKK3 od kontrolnog uzorka. Takvi sirevi opisani su kao nešto mekši, dok je sir u salamuri SKK3 28. dan čuvanja dobio najnižu ocjenu za konzistenciju budući da je bio previše mekan. Dužim vremenom čuvanja, smanjuje se tvrdoća sira, a razlog tomu je veća količina soli u sirnoj masi te veći stupanj proteolize što i potvrđuju rezultati teksture prikazani u Tablici 13. Prerez sira bio je zadovoljavajući kod svih uzoraka i nije se značajno razlikovao od kontrolnog uzorka. Kod svih uzoraka sira, miris je okarakteriziran kao svojstven za sir tipa feta te se nije značajno razlikovao od kontrolnog uzorka.

Okus je najvažnija senzorska karakteristika sira tipa feta, te u najvećoj mjeri utječe na ukupnu ocjenu uzorka. Za sir tipa feta karakterističan je slani, kiseli i lagano pikantan okus. Najviše ocjene dobio je kontrolni uzorak, dok je znatno niže dobio sir u salamuri SKK3, koji je opisan kao previše slan i gorak. Može se zaključiti da preveliki udio kalijevog klorida u salamuri dovodi do nepoželjnog i gorkog okusa, što se podudara sa istraživanjem provedenim na kremastom siru (Da Silva i sur., 2014).

Tablica 14. Prosječne ocjene za pojedina senzorska svojstva u siru u salamuri K (100 % NaCl) (n=4); SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl); SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl); SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) tijekom 28 dana čuvanja (n=2)

Uzorci		Izgled	Boja	Konzistencija	Prerez	Miris	Okus
K	7. dan	1,9±0,1	1,1±0,4	1,9±0,3	3,0±3,8	2,0±0,1	9,0±4,0
	14. dan	1,9±0,1	1,0±0,1	2,0±0,0	3,0±0,0	1,9±0,3	9,5±0,4
	21. dan	1,9±0,3	1,4±1,9	1,9±0,1	3,0±0,0	2,0±0,0	8,9±1,1
	28. dan	1,9±0,2	0,9±0,2	1,9±0,2	2,8±0,4	2,0±0,0	9,2±0,6
SKK1	7. dan	1,9±0,08	0,9±0,1	1,9±0,3	2,9±0,2	1,9±0,2	9,1±1,1
	14. dan	1,7±0,3	0,9±0,1	2,0±0,1	3,0±0,1	1,9±0,1	9,3±0,8
	21. dan	1,8±0,2	0,9±0,2	1,9±0,1	2,9±0,2	1,9±0,1	8,7±2,2
	28. dan	1,9±0,2	0,9±0,5	1,8±0,2	2,8±0,5	1,9±0,3	8,4±0,8
SKK2	7. dan	1,9±0,1	1,1±0,3	2,0±0,1	3,0±0,1	1,9±0,2	9,3±0,8
	14. dan	1,8±0,3	0,9±0,1	2,0±0,1	3,0±0,1	1,9±0,1	9,3±0,8
	21. dan	1,8±0,5	0,9±0,2	1,9±0,2	2,9±0,2	1,9±0,2	8,1±2,2
	28. dan	1,7±0,5	0,8±0,2	1,8±0,4	2,8±0,4	1,9±0,3	8,3±1,2
SKK3	7. dan	1,9±0,2	1,0±0,1	1,9±0,2	2,9±0,1	1,9±0,2	7,8±2,7
	14. dan	1,9±0,1	0,9±0,1	1,8±0,3	2,9±0,3	1,8±0,2	5,8±2,7
	21. dan	1,7±0,3	0,8±0,2	1,8±0,4	3,0±0,1	1,9±0,1	5,0±3,5
	28. dan	1,8±0,3	0,9±0,1	1,7±0,6	2,8±0,3	2,0±0,1	4,6±2,8

5. ZAKLJUČCI

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

1. Rezultati analize salamure pokazuju da čuvanje sira u salamuri utječe na rast pH vrijednosti, a ukupne otopljene tvari (TDS) i električna provodnost se smanjuju. Što je veći udio kalijevog klorida u salamuri, to je veća pH vrijednost salamure, a manja električna provodnost i TDS.
2. Udio soli u siru povećava se s vremenom čuvanja. Povećanjem udjela kalijevog klorida u salamuri, smanjuje se udio soli u siru. Prema tome, uzorak sira SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) 28. dan ima najmanje soli.
3. Udio proteina smanjuje se s vremenom čuvanja. Najmanje smanjenje izmjereno je kod kontrolnog uzorka, dok se kod ostalih značajno ne razlikuje.
4. Svjetlina salamure opada duljim vremenom čuvanja, a najmanje promjene boje događaju se kod kontrolnog uzorka (100 % NaCl). Boja svih uzoraka sira također se mijenja kroz duže vrijeme čuvanja u salamuri, pri čemu sir poprima žućkastu nijansu. Sirevima u kojima je natrijev klorid zamijenjen kalijevim kloridom imaju žuću boju u odnosu na kontrolni uzorak.
5. Zamjena natrijevog klorida kalijevim kloridom ne rezultira povećanim brojem mikroorganizama u siru i salamuri te je tako proizveden sir siguran za konzumaciju.
6. Dužim vremenom čuvanja sira u salamuri, dolazi do smanjenja tvrdoće, gumenosti, žvackljivosti, sile potrebne za lom, a povećava se žilavost sira. Sirevi sa većim udjelom kalijevog klorida rezultirali su mekšom konzistencijom.
7. Senzorski najbolje ocijenjen uzorak bio je kontrolni, dok se uzorak SKK3 (25 % NaCl i 75 % KCl) pokazao najlošijim zbog previše mekane konzistencije, žućkaste boje i neugodne gorčine. Uzorci SKK1 (75 % NaCl i 25 % KCl) i SKK2 (50 % NaCl i 50 % KCl) pokazali su se kao vrlo dobri s malim odstupanjima od kontrolnog uzorka.
8. Generalno se može reći da kalij klorid može poslužiti kao zamjena za natrij klorid i to u količini do 50 %, a da fizikalno-kemijski i senzorski parametri određivani tijekom čuvanja sira nisu značajno različiti u odnosu na kontrolni uzorak.

6. LITERATURA

Abd El-Salam, M. H. (1987) Domiati and Feta Type Cheeses. U: Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, 2. izd. (Fox, P. F., ured), Chapman and Hall, London, str. 277-307.

Anifantakis, E. M., Moatsou, G. (2006) Feta and other Balkan cheeses. U: Brined Cheeses (Tamime, A., ured.), Blackwell Publishing, Oxford, str. 43-76.

Anonymous 1 (2019) Sir Domiati <<https://www.carrefouruae.com/mafuae/en/fresh-food/dairy-eggs/cheese-labneh/soft-cheese-cottage/thalaga-cheese-domty/p/1154300>>.

Pristupljeno 10. travnja 2019.

Anonymous 2 (2019) Feta sir

<<https://sr.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B5%D1%82%D0%B0>>. Pristupljeno 10.

travnja 2019.

Anonymous 3 (2019) Sirarska harfa <<http://www.plevnik.si/plevnik.asp?FolderId=283>>.

Pristupljeno 10. travnja 2019.

Bajt, N., Golc-Teger, S., Pirkmajer, E. (1998) *Mleko in mlečni izdelki*, Zavod Republike Slovenije za šolstvo, Ljubljana.

Bibbins-Domingo, K., Chertow, G. M., Coxson, P. G., Moran, A., Lightwood, J. M., Pletcher,

M. J., Goldman, L. (2010) Projected Effect of Dietary Salt Reductions on Future Cardiovascular Disease. *N. Engl. J. Med.* **362**, 590-599.

Bravieri, R.E. (1983) Techniques for sodium reduction and salt substitution in commercial processing. *Act. Rep. R&D.* **35**, 79-86.

Bylund, G. (2003) Dairy processing handbook, 2.izd., Tetra Pak, Processing System AB, Lund, Sweden.

Cruz, A.G., Faria, J.A.F., Pollonio, M.A.R., Celeghini, R.M.S., Granato, D., Shah, N.P. (2011) Cheeses with reduced sodium content: Effects on functionality, public health benefits and sensory properties. *Trends Food Sci. Tech.* **22**, 276-291.

Da Silva, T., De Souza, V.R., Pinheiro, C.M., Nunes, C.A., Freire, T.V.M.(2014) Equivalence salting and temporal dominance of sensations analysis for different sodium chloride substitutes in cream cheese. *Int. J. Dairy Technol.* **67**, 31-38.

Dötsch, M., Busch, J., Batenburg, M., Liem, G., Tareilus, E., Mueller, R., Meijer, G. (2009) Strategies to Reduce Sodium Consumption. *Crit. Rev. Food Sci.* **49**, 841-851.

Guinee, T.P., O'Kennedy, B.T. (2007) Reducing Salt in Cheese and Dairy Spreads. U:*Reducing Salt in Food* (Kilcast, D.,Angus, F., ured.), Woodhead Publishing, Sawston, str. 316-357.

Harjač, A., Tratnik, Lj., Božanić, R., Kozlek, D. (2001) Utjecaj ultrafiltracije punomasnog i djelomično obranog mlijeka na sastav i svojstva sira tipa Feta. *Mljekarstvo* **51**, 215-236.

Katsiari, M. C., Alichanidis, E., Voutsinas, L. P., Roussis, I. G (1997) Reduction of sodium content in Feta cheese by partial substitution of NaCl by KCl. *Int. Dairy J.* **7**, 465-472.

Katsiari, M. C., Alichanidis, E., Voutsinas, L. P., Roussis, I. G. (2000a) Lipolysis in reduced sodium Feta cheese made by partial substitution of NaCl by KCl. *Int. Dairy J.* **10**, 369-373.

Katsiari, M. C., Alichanidis, E., Voutsinas, L. P., Roussis, I. G. (2000b) Proteolysis in reduced sodium Feta cheese made by partial substitution of NaCl by KCl. *Int. Dairy J.* **10**, 635-646.

KONICA MINOLTA (1998) Precise Color Communication Color Control from Perception to Instrumentation, KONICA MINOLTA sensing, Inc., Japan.

Kotchen, T. A., Cowley, A. W., Frohlich, E. D. (2013) Salt in Health and Disease - A Delicate Balance. *N. Engl. J. Med.* **368**, 1229-1237.

McMahon, D.J., Motawee, M.M., McManus, W.R. (2009) Influence of brine concentration and temperature on composition, microstructure, and yield of feta cheese. *J. Dairy Sci.* **92**, 4169–4179.

Ministarstvo zdravstva (2014) Strateški plan za smanjenje prekomjernog unosa kuhinjske soli u Republici Hrvatskoj 2015.-2019.

Prasad, N., Alvarez, V. B. (1999) Effect of Salt and Chymosin on the Physico-Chemical Properties of Feta Cheese During Ripening. *J Dairy Sci* **82**, 1061–1067.

Pravilnik o mlijeku i mliječnim proizvodima (2017) *Narodne novine* **64**, Zagreb.

Pravilnik o metodama analiza toplinski obrađenog mlijeka za prehranu ljudi (2007) *Narodne novine* **133**, Zagreb.

Pravilnik o sirevima i proizvodima od sira (2009) *Narodne novine* **20**, Zagreb.

Pravilnik o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (2017) *Narodne novine* **27**, Zagreb.

Sabadoš, D. (1998) *Kontrola i ocjenjivanje kvalitete mlijeka i mliječnih proizvoda*, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.

Strateški plan za smanjenje prekomjernog unosa kuhinjske soli u Republici Hrvatskoj 2015 – 2019. <<https://extranet.who.int/nutrition/gina/en/node/25715>>. Pristupljeno 20. travnja 2019.

Šćuric, M. (1991) Proizvodnja sira feta. *Mljekarstvo* **41**, 329-333.

Trajković, J., Mirić, M., Baras, J., Šiler, S. (1983) *Analize životnih namirnica*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.

Tratnik, Lj., Božanić, R. (2012) *Mlijeko i Mliječni Proizvodi*, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.

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

WHO (2016) Salt reduction. WHO- World Health Organization, <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/salt-reduction>>. Pristupljeno 25. travnja 2019.

WHO (2007) Reducing salt intake in populations, WHO- World Health Organization, Geneva.

Zakon o higijeni hrane i mikrobiološkim kriterijima za hranu (2018) *Narodne novine* **115**, Zagreb.

IZJAVA O IZVORNOSTI

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

Klara Gelo

Ime i prezime studenta