

Utjecaj kalij klorida na tehnološki proces proizvodnje, fizikalno - kemijske, teksturalne i senzorske karakteristike kuhanog sira

Komljenović, Antea

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:159:331620>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

Antea Komljenović
1369/PI

**UTJECAJ KALIJ KLORIDA NA
TEHNOLOŠKI PROCES
PROIZVODNJE, FIZIKALNO-
KEMIJSKE, TEKSTURALNE I
SENZORSKE KARAKTERISTIKE
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 doc.dr.sc. Katarine Lisak Jakopović, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Svakom studentu poželjela bih mentoricu kao što je doc. dr. sc. Katarina Lisak Jakopović. Ovim putem želim joj se zahvaliti što je sve godine studiranja bila uz mene, od prve godine do zadnjeg dana. Istinski vjetar u leđa, uvijek s pravim savjetom i punom podrškom. Također, zahvaljujem se i doc. dr. sc. Ireni Barukčić na pomoći tijekom izrade rada.

Hvala svim prijateljima i dečku koji su zajedno sa mnom proživjeli nezaboravne trenutke i učinili studiranje najljepšom fazom života.

Zahvaljujem se svojoj teti koja mi je pružila najveću moguću podršku i u svakom trenutku bila uz mene.

Najveće hvala mojim roditeljima i bratu koji su imali vjeru u mene, poticali moj razvoj u svakom smislu te pružili bezuvjetnu ljubav, podršku i razumijevanje.

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

UTJECAJ KALIJ KLORIDA NA TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE, FIZIKALNO – KEMIJSKE, TEKSTURALNE I SENZORSKE KARAKTERISTIKE KUHANOG SIRA

Antea Komljenović, 1369/PI

Sažetak: Kuhani sir je hrvatski autohtoni proizvod u kojem sol doprinosi samoj kvaliteti sira tako što smanjuje količinu vode u siru, djeluje selektivno na mikrofloru, a najviše doprinosi u stvaranju okusa i mirisa. Prekomjeren unos natrija smatra se glavnim uzročnikom kardiovaskularnih bolesti i mnogih drugih bolesti. Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti mogućnost djelomične redukcije i zamjene natrijevog klorida s kalijevim kloridom u kuhanom siru te njegov utjecaj na proces proizvodnje te fizikalno – kemijske i senzorske karakteristike sira. Proizvedeni kuhani sirevi čuvani su tijekom 21 dana, a fizikalno – kemijska, mikrobiološka, teksturalna i senzorska analiza provedena je prvog, sedmog, četrnaestog i dvadesetprvog dana čuvanja. Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti kako se kalijev klorid može koristiti kao djelomična zamjena za NaCl.

Ključne riječi: kuhani sir, natrijev klorid, kalijev klorid, zamjena soli

Rad sadrži: 46 stranica, 21 sliku, 12 tablica, 41 literaturni navod

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) 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*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof.dr.sc. *Rajka Božanić*
2. Doc.dr.sc. *Katarina Lisak Jakopović*
3. Doc.dr.sc. *Tibor Janči*
4. Prof.dr.sc. *Ksenija Marković* (zamjena)

Datum obrane: 27. rujna 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University 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

INFLUENCE OF CALCIUM SALTS ON THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF PRODUCTION, PHYSICO-CHEMICAL, TEXTURAL AND SENSORY CHARACTERISTICS OF COOKED CHEESE

Antea Komljenović, 1369/PI

Abstract: Cooked cheese is an autochthonous Croatian cheese in which salt contributes to the quality of the cheese by reducing the amount of water in the cheese, acts selectively on the microflora and contributes the most to the creation of taste and aroma. Excessive sodium intake is considered a major cause of cardiovascular and a number of other diseases. The aim of this study was to investigate the possibility of partial reduction and replacement of sodium chloride with potassium chloride in cooked cheese and to examine their impact on the production process and the physico-chemical and sensory characteristics of cheese. The produced cooked cheeses were hermetically sealed and stored for 21 days, and physicochemical, microbiological and sensory tests were performed after first, seventh, fourteenth and twenty-first day of storage. Based on the conducted research, it can be concluded that potassium chloride can be used as a partial replacement for NaCl.

Keywords: cooked cheese, sodium chloride, potassium chloride, salt substitution

Thesis contains: 46 pages, 21 figures, 12 tables, 41 references

Original in: Croatian

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

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

Technical support and assistance: *doc.dr.sc. Irena Barukčić*

Reviewers:

1. PhD. *Rajka Božanić*, Full professor
2. PhD. *Katarina Lisak Jakopović*, Assistant professor
3. PhD. *Tibor Janči*, Assistant professor
4. PhD. *Ksenija Marković*, Full professor (substitute)

Thesis defended: 27 September 2021

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Povijest sira | 2 |
| 2.2. Mlijeko – sirovina za proizvodnju sira | 2 |
| 2.3. Sir | 3 |
| 2.3.1. Podjela sira | 5 |
| 2.3.2. Kuhani sir | 5 |
| 2.3.3. Sirutkin ili albuminski sir | 6 |
| 2.3.4. Kuhani sir od mlijeka | 7 |
| 2.3.5. Kuhani sir od svježeg sira | 7 |
| 2.4. Proizvodnja kuhanog sira | 8 |
| 2.4.1. Tradicionalni način proizvodnje kuhanog sira | 8 |
| 2.4.2. Industrijski način proizvodnje kuhanog sira | 8 |
| 2.5. Značaj soli u sirarstvu | 9 |
| 2.6. Udio soli u sirevima | 10 |
| 2.7. Negativan utjecaj soli | 10 |
| 2.8. Trendovi smanjenja natrija | 11 |
| 2.9. Zamjena NaCl s KCl u kuhanom siru | 12 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 14 |
| 3.1. Materijali | 14 |
| 3.2. Metode rada | 14 |
| 3.2.1. Proizvodnja kuhanog sira | 14 |
| 3.2.2. Prinos sira | 18 |
| 3.2.3. Određivanje kiselosti pH – metrom | 18 |
| 3.2.4. Određivanje titracijske kiselosti mlijeka i sira metodom po Soxhlet – Henkelu | 18 |
| 3.2.5. Određivanje mliječne masti u siru butirometrijskom metodom prema Gerber-Siegfel-Teichertu ... | 19 |
| 3.2.6. Određivanje udjela suhe tvari u siru direktnom metodom za određivanje ukupne suhe tvari (sušenje u sušioniku) | 20 |
| 3.2.7. Određivanje udjela kuhinjske soli u siru metodom po Mohru | 21 |
| 3.2.8. Određivanje boje sira | 21 |
| 3.2.9. Određivanje teksture sira | 23 |
| 3.2.10. Mikrobiološke analize | 23 |
| 3.2.11. Senzorska analiza sira | 26 |
| 3.2.12. Obrada podataka | 26 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 27 |
| 4.1. Rezultati analize mlijeka | 27 |
| 4.2. Rezultati analize sira | 28 |
| 5. ZAKLJUČCI | 42 |
| 6. LITERATURA | 44 |

1. UVOD

Kuhani sir je predstavnik tradicionalnog sirarstva široko rasprostranjen u sjeverozapadnom djelu zemlje kao i u Slavoniji, a ima oblik koluta tj. krnjeg stošca i različitih je dimenzija. S tehnološkog stajališta uz svježi sir, kuhani sir predstavlja najjednostavniji oblik korištenja i konzerviranja mliječnih proteina. Proizvodi se od kravljeg mlijeka, a pojedini proizvođači proizvode ga i od kozjeg mlijeka, odnosno mješavine kravljeg i kozjeg mlijeka.

Natrijev klorid odnosno kuhinjska sol je najstariji dodatak prehrani koji se koristi kao konzervans. Značaj soli u siru očituje se u kvaliteti samog sira tako što smanjuje količinu vode u siru, potiče bubrenje proteina, utječe na oblikovanje kore, pomaže u oblikovanju plastičnosti tijesta, djeluje selektivno na mikrofloru, a najviše doprinosi u stvaranju okusa i mirisa. Također, utječe na svojstva kao što su elastičnost, adhezivnost, tvrdoća, ali i na reološka svojstva (Fox, 2017; Tratnik i Božanić, 2012).

Sol je ljudskom tijelu potrebna za održavanje normalne fiziološke aktivnosti, ali njen preveliki unos može dovesti do pojave srčanih bolesti i visokog tlaka, stoga je poželjno ograničiti dnevni unos soli. Posljedično tome, razvijaju se strategije kako bi se smanjila količina soli u prehrambenim proizvodima, uključujući i mliječne proizvode. Razvijene su mnoge metode smanjenja količine soli u proizvodima. Među najprikladnijim metodama smatra se zamjena natrija različitim spojevima koji daju sličan okus i slanost kada se konzumiraju, iako nemaju konzervirajući učinak (Liem i sur., 2011). Najčešća zamjena kuhinjske soli je s kalijevim kloridom i to u različitim vrstama sira (Wallis i Champan, 2012). Problem je što takve zamjene posljedično imaju nepovoljan učinak na okus, mikrobiološku i reološku stabilnost, ali i na funkcionalna svojstva proizvoda.

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati mogućnost djelomične zamjene natrijevog klorida s kalijevim kloridom te njegov utjecaj na tehnološki proces proizvodnje, fizikalno – kemijske, teksturalne karakteristike i senzorske parametre kuhanog sira. Osim toga, cilja rada je bio odrediti i rok trajanja kuhanog sira sa zamjenskom soli.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Povijest sira

Vještina proizvodnje sira razvijala se kroz stoljeća, a glavni cilj, osim što kvalitetnije prehrane ljudi, bio je i konzerviranje i čuvanje mlijeka na što duže razdoblje. Sir kakav danas poznajemo, nasljeđe je brojnih civilizacija i kultura. Vjeruje se da je prvi sir napravljen na bogatom poljoprivrednom području između rijeka Eufrat i Tigris, a pronađeni dokazi o postojanju sira od kozjeg i ovčjeg mlijeka datiraju još od razdoblja 7000. do 6000. god. pr. Kr. Klimatski uvjeti i nomadski način života pogodovali su grušanju kazeina djelovanjem kiseline, nastale vrenjem mlijeka pod utjecajem bakterija mliječne kiseline prirodno prisutnih u mlijeku. Prema nekim legendama, sir je prvi slučajno proizveo arapski trgovac time što je, prilikom svog putovanja pustinjom, mlijeko prenosio u mješini od ovčjeg želuca. Enzimi prisutni u unutrašnjosti želuca aktivirali su se pod utjecajem topline te su uzrokovali grušanje mlijeka i izdvajanje sirutke. Navečer je trgovac ustanovio kako mu je sirutka izvrsno ugasila žeđ, a sir (gruš) je bio izrazito ukusan te mu utažio glad. Primjenom vatre u pripremi hrane omogućilo je i nastanak treće kategorije sireva kod kojih se koagulacija proteina provodi djelovanjem topline. Tijekom zagrijavanja došlo je do grušanja i odvajanja tekuće i čvrste faze mlijeka. U ovoj situaciji čvrsta faza izdvojila se na dnu i na površini tekuće faze. Ljudi su sakupili izdvojenu čvrstu fazu s površine i konzumirali je u svježem stanju ili obradili (sol i/ili sušenje) i takvu čuvali duže vrijeme (Matijević, 2015).

2.2. Mlijeko – sirovina za proizvodnju sira

»Sirovo mlijeko« (kravlje, ovčje, kozje i bivolje) je prirodni sekret mliječne žlijezde dobiven jednom ili više mužnji zdravih životinja, kojemu ništa nije dodano ili oduzeto, koje nije zagrijavano na temperaturu veću od 40 °C niti je bilo podvrgnuto nekom drugom postupku koji ima isti učinak, a namijenjeno je konzumaciji kao tekuće mlijeko ili mlijeko za daljnju obradu odnosno preradu (Pravilnik, 2017). „Mlijeko“ kao pojam uvijek podrazumijeva „kravlje mlijeko“, dok ostale vrste mlijeka potrebno je istaknuti oznakom „ovčje“, „kozje“, „bivolje“ ili neko drugo (Tratnik i Božanić, 2012). Proizvodnja i sastav mlijeka rezultat su dinamičkih interakcija između životinja, hrane i okoliša (Grbeša i Samaržija, 1994). Prema

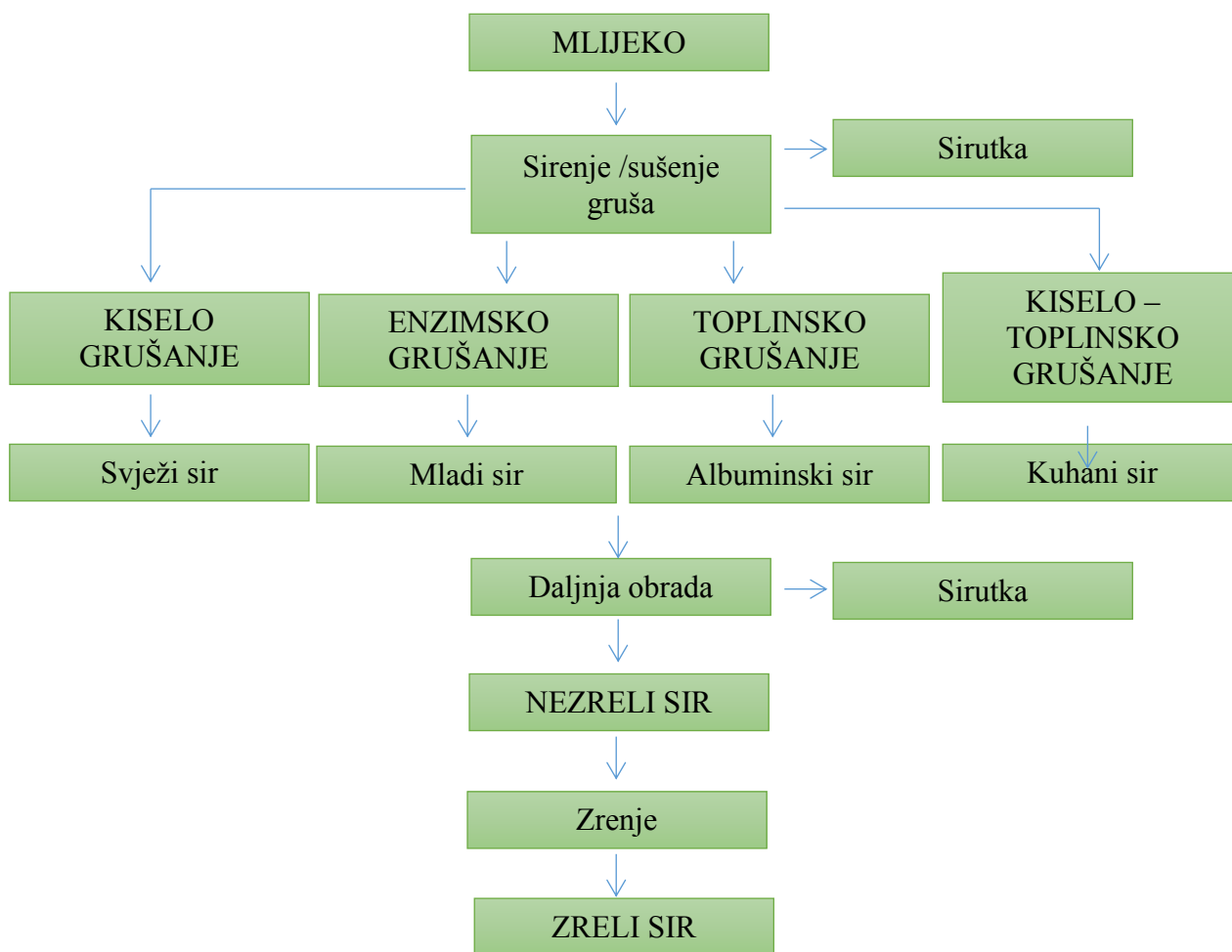
Pravilniku o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (NN 136/2020) kravlje mlijeko udovoljavati sljedećim zahtjevima kakvoće:

- da sadrži najmanje 3 %, a najviše 5,5 % mliječne masti
- da sadrži najmanje 2,5 %, a najviše 4 % proteina
- da sadrži najmanje 8,5 % suhe tvari bez masti
- da mu gustoća nije niža od 1,028 g/cm³ na temperaturi od 20 °C
- da mu je kiselinski stupanj od 6,0 do 6,8 °SH, a pH vrijednost od 6,5 do 6,7
- da mu točka ledišta nije viša od -0,517 °C
- da mu je rezultat alkoholne probe sa 72 % etilnim alkoholom negativan.

Sastav mlijeka može biti vrlo promjenjiv jer ovisi o mnogo čimbenika kao što je pasmina i zdravstveno stanje muznih životinja, redoslijed i stadij laktacije, način i vrsta hranidbe, sezona, vrsta mužnje, broj mužnji te ponajviše o samom individuumu. Udjel mliječne masti u mlijeku najviše je promjenjiv, a udjel laktoze najmanje (Tratnik i Božanić, 2012).

2.3. 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), obranog ili djelomično obranog mlijeka, vrhnja, sirutke, ili kombinacijom navedenih sirovina (Pravilnik, NN 20/2009). U proizvodnji svih vrsta sireva postoji nekoliko koraka: sirenje ili grušanje mlijeka, sušenje gruša i oblikovanje sirnog zrna. Glavni koraci tehnološkog procesa proizvodnje sira prikazani su slikom 1.



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

Kvaliteta sira najviše ovisi o kvaliteti sirovine tj. mlijeka. Također, vrlo je bitno osigurati optimalne uvjete za djelovanje mikrobne kulture kako bi se postigla poželjna svojstava sira (Tratnik i Božanić, 2012). Koagulacija proteina tj. sirenje ili grušanje mlijeka glavni je dio proizvodnje sira, pritom dolazi do oblikovanja koaguluma ili sirnog gruša uz izdvajanje određene količine sirutke. Koagulacija kazeina može se provoditi na dva načina: djelovanjem kiseline i djelovanjem proteolitičkih enzima. Pri sirenju mlijeka djelovanjem kiseline uglavnom se u industriji dodaje i malo enzimskih pripravaka kako bi se poboljšala struktura nastaloga kiseloga gruša i postigla bolja sposobnost otpuštanja sirutke. U proizvodnji svježih sireva koriste se kiseline nastale djelovanjem mezofilne kulture bakterija mliječne kiseline ili/i uz pomoć neke dodane organske kiseline do pH – vrijednosti oko 4,6 pri čemu nastaje kiselu gruš. U proizvodnji ostalih sireva, tijekom sirenja mlijeka djelovanjem enzima prethodno se često provodi djelomično zakiseljavanje mlijeka (izravnim dodatkom neke kiseline bilo zrenjem mlijeka pomoću kulture bakterija mliječne kiseline) kako bi se osigurali uvjeti za

bolju aktivnost enzimskih pripravaka. Sirenje mlijeka najčešće se provodi zajedničkim djelovanjem kiseline, enzima i topline (Tratnik i Božanić, 2012).

2.3.1. Podjela sira

Postoje različite vrste sira koje se razlikuju po svojem izgledu, teksturi, boji, okusu ali i po količini soli. U pojedinim zemljama i pojedinim područjima istih zemalja koriste se različiti načini proizvodnje sireva, a osim vrste proizvodnog procesa, na podjelu sireva utječu i različite klimatske zone te pasmina mliječne stoke (Sarić, 2007). Prema Scottu (1981) postoji više od 2000 vrste sireva, a prema Robinsonu (1990) postoji samo 18 potpuno različitih sireva. Pravilna klasifikacija sireva vrlo je otežana. Sireve je najbolje razvrstati prema određenim skupnim osobinama.

- **Podjela prema vrsti mlijeka:** kravlji, ovčji, kozji, bivolji, njihova mješavina.
- **Podjela prema vrsti proteina:** albuminski, kazeinski, mješoviti.
- **Podjela prema načinu grušanja:** kiseli, slatki, mješoviti.
- **Podjela prema udjelu masti u suhoj tvari:** posni, polumasni, masni, punomasni, ekstra masni.
- **Podjela prema udjelu vode u bezmasnoj tvari sira:** svježi, meki, polutvrđi, tvrdi i ekstra tvrdi.
- **Podjela prema sličnom procesu proizvodnje:** sirevi u salamuri, sirevi parenog tijesta, sirevi s „mazom“, sirevi s plemenitim plijesnima, svježi sirevi, sirni namazi, topljeni sirevi za mazanje ili rezanje, svježi sirevi od sirutke.
- **Podjela prema načinu zrenja:** svježi sirevi bez zrenja, sirevi sa zrenjem u zrionici ili salamuri, sirevi sa zrenjem sirne grude, sirevi uz klasično zrenje u zrionici ili zamotani u posebne folije.
- **Podjela prema području ili mjestu proizvodnje** (Tratnik i Božanić, 2012).

2.3.2. Kuhani sir

U zemljama gdje se proizvodi, kuhani sir je predstavnik tradicionalnog sirarstva. Kuhani sir od mlijeka temelji se na zagrijavanju sirovog mlijeka te njegovim direktnim zakiseljavanjem kiselim sirutkom, mlaćenicom ili kiselinom. Također, postoji sir u kojem se izvorno koristi sirutka dobivena nakon proizvodnje sira od kravljeg ili mješavine kravljeg i ostalih vrsta

mlijeka i kuhani sir u čijoj se proizvodnji, uz punomasno sirovo mlijeko, kao sirovina koristi i svježi sir, odnosno kvark od kiselog mlijeka (Kirin, 2006). Kuhani sir uglavnom se proizvodi na području sjeverozapadne Hrvatske. Kuhani sir u našem istraživanju pripada sljedećim grupama unutar klasifikacije (Tratnik i Božanić, 2012):

- Prema vrsti proteina
 - kazeinski sirevi (proizvedeni od mlijeka)
- Prema vrsti mlijeka
 - kravlji
- Prema načinu grušanja mlijeka
 - kiselinsko – toplinska koagulacija
- Prema količini masti u suhoj tvari sira
 - polumasni sirevi (10-25 %)
- Prema konzistenciji sira – količini vode u masi sira
 - meki sirevi (>67 %)
- Prema zrenju sira
 - sirevi bez zrenja (svježi)
- Sirevi prema sličnom procesu proizvodnje
 - tipa svježi meki sir
- Autohtoni hrvatski sirevi
 - kuhani sir (Sjeverna Hrvatska, Slavonija)

Postoje 3 vrste kuhanog sira: sirutkin ili albuminski sir, kuhani sir od mlijeka i kuhani sir od svježeg sira.

2.3.3. Sirutkin ili albuminski sir

Albuminski sir proizvodi se od sirutke koja je sporedni proizvod u proizvodnji sira ili kazeina. Kako bi dobili bolje iskorištenje, u sirutku se može dodati mlijeko, obrano mlijeko ili vrhnje. Sirutka koja je prethodno zakiseljena na pH 4,5 zagrijava se 30 minuta na 90-95 °C pri čemu dolazi do flokulacije sirutkinih i mliječnih proteina koje se odvajaju i oblikuju u različite vrste sirutkinih sireva (Kirin, 2006). U Europi postoje različite vrste sirutkinih sireva. Talijanska Ricotta najpoznatiji je sirutkin sir. To je sir koji ima visok udio vlage (oko 70%), mekane je i kremaste teksture te ugodna okusa po kuhanom mlijeku (Chandan i Kilara, 2011). U skandinavskim zemljama najpoznatiji sirutkini sirevi su Gjetost, Surost, Mysost, Prim,

Fløtemysost i Blandet Geitost. U Španjolskoj prepoznatljivi sirutkin sir je Requesón, u Portugalu Requeijao, a u Grčkoj Mitzitra, dok je u Srbiji i Crnoj Gori najpoznatiji Manur (Kammerlehner, 2003).

2.3.4. Kuhani sir od mlijeka

Kuhani sir od mlijeka temelji se na zagrijavanju sirovog mlijeka pri 90 – 95 °C i njegovim direktnim zakiseljavanjem kiselom sirutkom, mlaćenicom ili kiselinom. Tako dobiveni gruš miješa se sa određenim dodacima, soli se, oblikuje u kalupima i preša, a posljedično se dobije konzistencija sira za rezanja. 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). U mnogim zemljama svijeta konzumira se ovaj tip sira. U Švicarskoj se proizvodi Schabziger od kravljeg i Mascarpin od kozjeg mlijeka. U Latinskoj Americi poznat je sir Queso Blanco dok su u Indiji Channa i Paneer. Ovoj skupini sireva pripada i naš kuhani sir koji se može konzumirati odmah nakon proizvodnje, ali i nakon duljeg vremena čuvanja.

2.3.5. Kuhani sir od svježeg sira

Tehnologija kuhanog sira od svježeg sira je specifična jer se sir kuha u sirutki, a glavni predstavnik takvog sira je Halloumi koji izvorno potječe s Cipra. Postupak dobivanja je koagulacija pasteriziranog mlijeka sirilom 40 do 50 minuta pri temperaturi od 33 ± 1 °C. Gruš se ekstrahira, dok se sirutka dalje zagrijava pri 80 do 90 °C kroz 30 minuta kako bi se proteini sirutke koagulirali. Gruš se reže na kockice veličini 1 do 2 cm³, stavlja u kalup i preša se 1 sat. Oblikovani sir reže se na kockice veličine 10x15x5 cm i stavlja u vruću sirutku koja je pri temperaturi 94 do 96 °C i zajedno se kuhaju oko 1 sat. Ohlađeni sir se posoli i posipa sušenim i smrvljenim listićima mente (Papademas i Robinson, 1998).

2.4. Proizvodnja kuhanog sira

2.4.1. Tradicionalni način proizvodnje kuhanog sira

U bjelovarskom kraju kuhani sir priprema se na način da se punomasno mlijeko procijedi i u loncu zagrijava do vrenja uz konstantno miješanje. U mlijeko se doda 2 % soli koje ujedno sprječava stvaranje pjene i kipljenje mlijeka. Nakon vrenja, dodaje se 1 % alkoholnog octa. Miješanje se zaustavlja, a na površini se stvara gruša u zelenkasto bistroj sirutci. Gruša koji se stvorio, kutljačem se prenosi u pripremljene kalupe sa vlažnom gazom. Tako napunjeni kalupi pokrivaju se poklopcem, opterete utegom i prešaju. U procesu prešanja, sireve je potrebno 2 do 3 puta okrenuti, a sve skupa proces traje 3 do 4 sata. Sir se vadi iz kalupa i ostavlja kako bi se kora osušila i požutila, a po želji se može i dimiti. Dimljenje traje 3 do 4 sata ili po iskustvu (Kirin, 2006). Kuhani sir proizveden tradicionalnim načinom prikazan je slikom 2.



Slika 2. Tradicionalno proizveden kuhani sir (Anonymous 1, 2021)

2.4.2. Industrijski način proizvodnje kuhanog sira

U svrhu mehanizacije procesa, grušanje mlijeka ne vrši se samo mliječnom kiselinom već i kombinacijom mliječne kiseline i sirila. Prije početka proizvodnje, mlijeko je potrebno pasterizirati na 74 °C tijekom 40 sekundi kako bi se uništili patogeni mikroorganizmi. Mlijeko se hladi, a zatim se dodaje čista kultura u mlijeko koja će fermentirati mliječni šećer u mliječnu kiselinu i aromatske tvari. U samom procesu sirenja razlikuju se hladni i topli

postupak. U hladnom postupku sirenje traje 14 do 16 sati jer je smanjeno djelovanje sirila. U toplom postupku djelovanje sirila je oko 60 %, a sam proces traje 7 do 9 sati. Kad se stvori gruša na površini i pojavi bistra sirutka, vrši se rezanje sa sirarskom harfom. Razrezan u obliku kockica miruje još 1 do 1,5 sat. Zatim se provodi cijedenje novim mehaniziranim sistemom za odvajanje sirutke od gruša ili preko sirne marame. Nakon cijedenja, sir se pakira i skladišti pri temperaturi od 4 °C.

Iako je proces brži, i dalje se više preferira tradicionalni način zbog organoleptičkih karakteristika, kemijskog sastava i boljeg prinosa (Kirin, 1980).

2.5. Značaj soli u sirarstvu

Sol se tradicionalno koristi kao konzervans i dodaje se sirevima kako bi se kontrolirao rast bakterija, enzimsku aktivnost te poboljšao okus. Sol u siru ima konzervirajući učinak koji je povezan s mehanizmom aktivnosti vode. Sol povećava osmotski tlak vodene faze hrane, uzrokuje dehidraciju bakterija i na taj ih način eliminira i/ili sprječava njihov razvoj te tako kontrolira mikrobiološke i enzimske aktivnosti. (Guinee i Sutherland, 2011). Za soljenje sira koristi se kuhinjska sol koja ne smije sadržavati teške metale. Postoje tri glavne metode soljenja: suho soljenje (izravno dodavanje suhe soli na grušu nakon čega slijedi miješanje), površinsko suho soljenje (utrljavanje suhe soli na površinu oblikovanog gruša), soljenje salamurom (namakanje ukalupljenog sira u otopini salamure). Tijekom soljenja u obzir se treba uzeti vrsta sira, temperatura prostorije u kojoj se sir soli, površinu sira, vlažnost i kiselost (Mesner, 1962). Kuhinjska sol u proizvodnji sira utječe na aromu, teksturu te produljeni vijek trajanja sira. Iako potrošači cijene karakterističan slani okus sira, postoji i potražnja za sirevima s manje natrija (Cruz i sur., 2011). Također, značaj soli u siru očituje se u kvaliteti samog sira na način da smanjuje količinu vode u siru, pospješuje bubrenje proteina, utječe na oblikovanje kore, pomaže oblikovanju plastičnosti tijesta, djeluje selektivno na mikrofloru, utječe na tijek zrenja te sudjeluje u stvaranju okusa i mirisa sira. Osim toga, utječe i na reološka svojstva sira kao što su elastičnost, točka lomljenja, adhezivnost, tvrdoća te na fizikalna svojstva kao što su usitnjavanje, mrvljenje i rezanje (Fox, 2017; Tratnik i Božanić, 2012).

2.6. Udio soli u sirevima

Određene vrste sira razlikuju se po udjelu soli, a u tablici 1 prikazane su vrste sira i njihovi udjeli soli. Sirevi s bijelom i plavom plijesni suho se sole pri čemu se npr. Gorgonzola soli dva puta tijekom 24 sata ili Rokfor koje se soli jednom dnevno tijekom pet dana. Bijeli sirevi koji se suho sole sadrže 0,5 – 2 % soli, ali se brišu prije zrenja u zrionici kako bi se uklonila sol. Kad se koristi salamura kod sireva s bijelom plijesni, ona je manje koncentracije soli, više temperature i salamurenje traje kraće od salamurenja s plavom plijesni. Za sireve tipa Feta i Domiati obično se koristi 10 – 15 % salamura, a razlika je u tome što se Domiati može konzumirati svjež jer se proizvodi od slanog mlijeka, a Feta sir se konzumira nakon zrenja (Tratnik i Božanić, 2012).

Tablica 1. Udio soli u nekim vrstama sira (Blyund, 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 |
| Kuhani sir | 1,5-2,5 |
| Limburger | 2,5-3,5 |
| Gorgonzola | 3,5-5,5 |
| Drugi plavi sirevi | 3,5-7,0 |
| Sirevi tipa feta | 3,5-7,0 |

2.7. Negativan utjecaj soli

Negativne pojave do kojih može dovesti kuhinjska sol su hipertenzija, moždani udar, zatajenje bubrega i preveliko izlučivanje kalcija koje posljedično vodi prema osteoporozi (Guinee i Fox, 2004). Također, dokazano je da hrana s visokim udjelom soli značajno doprinosi povišenom arterijskom tlaku. Istraživanja pokazuju povezanost između krvnog tlaka i mjesta stanovanja ljudi. 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. Uz to, bitan je i unos kalija u

organizam budući da nizak unos kalija može povećati učinak natrija na krvni tlak (Kotchen i sur., 2013).

Provedeno je i sljedeće istraživanje (na temelju trenutne prosječne potrošnje u Sjedinjenim Američkim Državama) kojim se ustanovilo kako bi smanjenje soli za 3 g dnevno, smanjilo godišnji broj novih slučajeva koronarne bolesti srca za 60 000 do 120 000, a smanjili bi i godišnji broj smrtnih slučajeva za 44 000 do 92 000 (Bibbins – Domingo i sur., 2010). Također, postoje istraživanja kako su povećani unos kuhinjske soli i pojava moždanog udara u pozitivnoj korelaciji, odnosno što je veći unos soli, to je veća mogućnost od pojave moždanog udara, koji vrlo često može rezultirati smrću (Li i sur., 2012).

2.8. Trendovi smanjenja natrija

Smanjenje količine soli u siru, kao i u mnogim drugim namirnicama, trenutačni je trend u prehrambenoj industriji kao odgovor na negativan utjecaj prekomjernog unosa soli na zdravlje potrošača (Dusterhoft i sur., 2017). Svjetska zdravstvena organizacija preporuča za odrasle osobe konzumaciju manje od 5 g soli dnevno, a 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, 2020). Smanjenje razine soli i natrija u ljudskoj prehrani moguće je na nekoliko načina: smanjenjem razine dodane soli same po sebi, djelomičnom ili potpunom supstitucijom NaCl-a drugim solima (KCl, MgCl₂, CaCl₂), smanjenjem razine soli u kombinaciji s tvarima za poboljšanje okusa korištenjem mlijeka s dodatkom retentata ultrafiltracije i reverzne osmoze kako bi se promijenila razina mineralnih tvari u siru i samom izmjenom postupaka proizvodnje sira (Arboatti i sur., 2014). Najprikladnija tehnika smatra se smanjenje razine soli, ali pojavljuju se problemi kao što su povećanje gorčine tijekom skladištenja i nekontrolirani mikrobn rast u sirevima. U Hrvatskoj je 2014. godine donesen „Strateški plan za smanjenje prekomjernog unosa kuhinjske soli u RH 2015.-2019.“ Polazište za izradu strateškog plana su preporuke Ujedinjenih naroda, Svjetske zdravstvene organizacije i Europske unije. Definirani su 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 prioriternih 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.

2.9. Zamjena NaCl s KCl u kuhanom siru

Mnoge industrije počele su smanjivati udio soli u svojim proizvodima ili su dio natrijevog klorida zamijenili nekom drugom solju u pekarskim proizvodima, mesnim, ali i u sirevima. Kako bi se NaCl mogao zamijeniti nekom drugom solju, ta sol mora zadovoljiti kriterije da je funkcionalna i da ne ugrožava sigurnost proizvoda. Soli koje se koriste kao zamjena za NaCl su kalijev klorid, magnezijev klorid, kalcijev klorid, amonijev klorid i litijev klorid, ali svaki od njih ima neke nedostatke. Najčešća zamjena kuhinjske soli je s kalijevim kloridom i to u različitim vrstama sira (Wallis i Champan, 2012). Ali takve zamjene posljedično imaju nepovoljan učinak na okus, mikrobiološku i reološku stabilnost, ali i na funkcionalna svojstva proizvoda. Smanjenjem sadržaja soli dolazi do povećanja slobodne količine vode, a s time i porasta broja mikroorganizama, pojačane proteolize i razvoja okusa gorčine, dok se tvrdoća sira može smanjiti. Najčešće se provodi zamjena kalijevim kloridom do 30 % soli (Liem i sur., 2011; Wallis i Champan, 2012).

Provedeno je istraživanje utjecaja zamjene natrijeva klorida s kalijevim kloridom na karakteristike Feta sira (Katsiari, 1997). Korištene su soli natrijev klorid, natrijev i kalijev klorid u omjeru 3:1 i u omjeru 1:1. Rezultati su pokazali kako djelomična supstitucija NaCl s KCl nije imala značajan utjecaj na pH tijekom vremena čuvanja. Sirevi sa smjesom NaCl i KCl u odnosu na kontrolni sir pokazali su slične fizikalno-kemijske osobine, a to potvrđuje činjenica da kalijevi ioni imaju slične učinke kao i natrijevi ioni u procesu proizvodnje sira. Sadržaj kalcija u svim sirevima nije se značajno razlikovao. Rezultati senzorske analize sira (izgled, teksturu, okus, ukupna ocjena) u smjesi NaCl i KCl bili su vrlo slični rezultatima

kontrolnih uzoraka, osim što je kontrolni uzorak dobio veći ukupni rezultat. Također sir sa smjesom NaCl i KCl u omjeru 3:1 dobio je nešto višu ocjenu okusa od sira sa smjesom NaCl i KCl u omjeru 1:1.

U istraživanju u kojem je omjer natrijevog klorida i kalijevog klorida 1:1 nije došlo do značajnih odstupanja u izgledu, boji, teksturi i okusu u odnosu na kontrolni uzorak (Cruz i sur., 2011).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

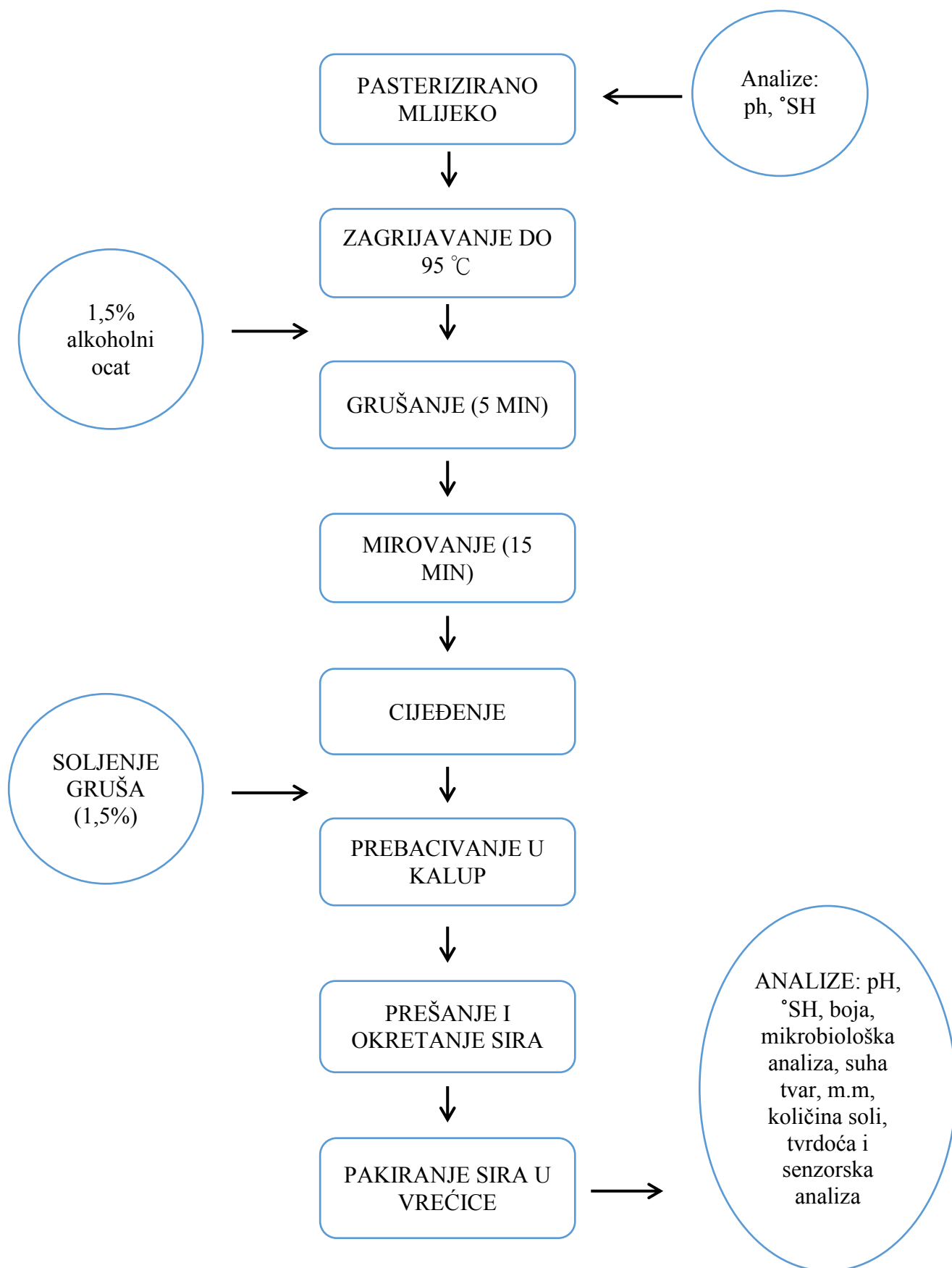
Za proizvodnju kuhanog sira korišteno je kravlje pasterizirano mlijeko (3,2 % mliječne masti, Dukat d.d.), alkoholni ocat (9 % octene kiseline, „Kisko“, Badel d.o.o.), kuhinjska sol (NaCl, morska sol sitna – jodirana, Solana Pag d.d.) i zamjenska sol kalijev klorid.

3.2. Metode rada

Kuhani sir je proizveden u dvije serije s odmakom od 7 dana. Uzorku mlijeka (svježe, pasterizirano) određena je kiselost (pH vrijednost i titracijska kiselost – po Soxhlet – Henkelu). Analiza kuhanog sira provedena je 1., 7., 14. i 21. dan, a sir je čuvan u hladnjaku pri temperaturi od +4 °C do +8 °C. Kuhanom siru određivana je kiselost (pH i titracijska kiselost po Soxlet – Henkelu), boja, suha tvar i pepeo, mliječna mast, količina soli, tvrdoća, senzorska ocjena i mikrobiološka analiza – kvasci i plijesni te koagulaza pozitivni stafilocoki. Nakon svake proizvodnje sira određivala se masa sira. Svi pokusi su provedeni dva puta, a rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti.

3.2.1. Proizvodnja kuhanog sira

Za proizvodnju jedne serije kuhanog sira korišteno je 16 L svježeg pasteriziranog mlijeka, dok je za proizvodnju jednog sira korišteno 4 L mlijeka. 4 L mlijeka zagrijano je do temperature od 95 °C uz konstantno miješanje. Dodano je 1,5 % alkoholnog octa i miješano do koagulacije, zatim je uslijedilo mirovanje gruš 15 minuta. Sirni gruš prebačen je u cjedilo obloženo gazom te je nakon cijedenja pod vlastitom masom gruš soljen ili mu je dodana zamjena za sol (slika 4). Zatim je sir prebačen skupa s gazom u kalup (slika 5) koji je opterećen utezima od 10 kg. U razmacima od sat vremena sir je stavljan u novu gazu i okretan na drugu stranu, a sve je ponovljeno tri puta. Mladi sir izvađen je iz kalupa (slika 6), izrezan na porcije od oko 100 g (slika 7), pakiran u hermetički zatvorenu vrećicu i pohranjen u hladnjak na čuvanje pri temperaturi od +4 °C do +8 °C. Proizvodnja kuhanog sira prikazana je slikom 3, a tablicom 2 prikazan je udio natrijevog klorida i kalijevog klorida u uzorcima.



Slika 3. Shematski prikaz proizvodnje kuhanog sira (vlastita shema)



Slika 4. Soljenje sirnog gruša nakon cijedenja (vlastita fotografija)



Slika 5. Prešanje sira (vlastita fotografija)



Slika 6. Vađenje sira iz kalupa (vlastita fotografija)



Slika 7. Rezanje i pozicioniranje sira (vlastita fotografija)

Tablica 2. Udio NaCl-a i zamjenskih soli u uzorcima

| Uzorak | Udio soli |
|--------|------------------------------|
| K | Kontrolni uzorak – 100% NaCl |
| KK1 | 25 % KCl, 75 % NaCl |
| KK2 | 50 % KCl, 50 % NaCl |
| KK3 | 75 % KCl, 25 % NaCl |

3.2.2. Prinos sira

Na kraju proizvodnje izračunat je stvarni prinos sira (R_s , randman) u odnosu na masu mlijeka.

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

M_M – masa dobivenog sira u kilogramu

m_s – masa mlijeka u kilogramu dobivena množenjem volumena mlijeka s prosječnom gustoćom mlijeka: $\rho = 1029,5 \text{ kg/m}^3$

3.2.3. Određivanje kiselosti pH – metrom

pH mlijeka

pH – vrijednost mlijeka određena je pH metrom (Technische Werkstätten GmbH pH 3110, WTW, Njemačka). Elektroda je kalibrirana prema uputama proizvođača, zatim isprana destiliranom vodom i osušena staničevinom. Elektroda je uronjena u mlijeko, a pH vrijednost očitana na zaslonu pH – metra. Pri završetku korištenja elektrode, ponovno je isprana s destiliranom vodom, osušena sa staničevinom i uronjena u otopinu KCl-a u kojoj se i čuva (Bajt i sur., 1998).

pH sira

Sir je usitnjen u porculanskom tarioniku s tučkom i pomiješan s prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom u omjeru 3:10 (Božanić i sur., 2010), a zatim je izmjerena pH – vrijednost uranjanjem pH – metra u homogeniziranu smjesu sira i vode. Postupak kalibracije provodi se kao i kod mlijeka.

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

3.2.4.1. *Određivanje titracijske kiselosti mlijeka*

U dvije Erlenmeyerove tikvice otpipetirano je po 20 mL mlijeka. U jednu tikvicu otpipetirano je 0,4 ml 5 %-tne otopine kobaltova sulfata ($\text{CoSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$) te nastala boja predstavljala standardnu boju tj. nijansu do koje treba titrirati drugu tikvicu. U drugu tikvicu otpipetirano je 1 mL fenolftaleina te je tako pripremljena reakcijska smjesa titrirana s 0,1 M NaOH do

promjene boje u blijedo ružičastu, odnosno jednaka nijansi standardne boje koja je stabilna 1 minutu. Titracijska kiselost mlijeka preračunata je prema formuli:

$$a \cdot 2 \cdot f = \text{°SH} \quad [2]$$

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

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

3.2.4.2. Određivanje titracijske kiselosti sira

5 g sira odvagano je u tarionik i homogenizirano uz dodavanje malih količina destilirane vode temperature 50 °C te je kvantitativno preneseno u Erlenmayerovu tikvicu na način da ukupna količina vode bude 100 mL. Dobivenoj emulziji dodan je 1 mL fenolftaleina i titrirana je 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:

$$\text{°SH} = a \cdot f \cdot 8 \quad [3]$$

a – ml 0,1 M NaOH utrošene za neutralizaciju

f – faktor otopine NaOH

8 – razrjeđenje

3.2.5. Određivanje mliječne masti u siru butirometrijskom metodom prema Gerber-Sieffeld-Teichertu

2 do 2,5 g usitnjenog sira odvagano je u staklenu čašicu, dodano je 10 mL sumporne kiseline te je sadržaj zagrijavan na slabom plamenu u vodenoj kupelji. Sadržaj je bilo potrebno stalno miješati. Nakon što je sir potpuno otopljen, sadržaj je prebačen u butirometar za mlijeko (slika 8), a tikvica je nekoliko puta isprana s malom količinom kiseline pazeći da ukupni volumen otopine ne prijeđe 19 mL. U butirometar je zatim dodan 1 mL izoamilnog alkohola, začepljen je čepom i mućkan 2 do 3 minute. Nakon toga uzorci su centrifugirani 5 minuta pri 1200 do 1300 okretaja/min. Nakon centrifugiranja očitana je postotak masti (Sabadoš, 1998). Postotak mliječne masti u siru izračunata je prema formuli:

$$\% \text{ masti u siru} = \frac{m \cdot 11,3}{A} \quad [4]$$

m – očitani postotak masti na butirometru

A – odvaga sira u gramima

$$\% \text{ masti u suhoj tvari sira} = \frac{\% \text{ masti u siru}}{\text{suha tvar sira}} \quad [5]$$



Slika 8. Određivanje mliječne masti (vlastita fotografija)

3.2.6. Određivanje udjela suhe tvari u siru direktnom metodom za određivanje ukupne suhe tvari (sušenje u sušioniku)

U prethodno oprane, posušene, ohlađene i odvagane aluminijske posudice s poklopcem napunjene žarnim pijeskom s točnošću 0,001 g, odvagano je 2-3 g uzorka sira. Posudice su stavljene na sušenje u sušionik pri temperaturi 102 ± 2 C do konstantne mase (Božanić i sur., 2010). U sušioniku posudice su bile otvorene, a poklopac je bio naslonjen na njih. Nakon 30 minuta izvađene su i stavljene u eksikator u kojem su ohlađene do sobne temperature. Zatim su vagane na analitičkoj vagi, a vaganje i vraćanje u eksikator ponavljano je sve dok u dvije uzastopne odvage nije postignuta razlika manja od 1 mg. Udjel suhe tvari u siru izračunat je prema formuli:

$$\% \text{ vode u siru} = \frac{a}{c} \cdot 100 \quad [6]$$

a – razlika u masi aluminijske posudice s uzorkom prije sušenja i nakon sušenja

c – masa odvaganutog uzorka

3.2.7. Određivanje udjela kuhinjske soli u siru metodom po Mohru

Metoda se temelji na izračunu masenog udjela natrijevog klorida u ispitivanom uzorku iz analitičkih podataka za titraciju utrošenog volumena otopine AgNO_3 .

U staklenu čašu od 100 mL izvagano je oko 2 g (+/- 0,01 g) dobro usitnjenog i homogeniziranog uzorka sira, dodano je 2-3 mL tople vode i miješano je staklenim štapićem kako bi se dobila homogena smjesa. Smjesa je kvantitativno prenešena u odmjernu tikvicu od 100 mL (uz ispiranje čaše vodom). Tikvica je dopunjena destiliranom vodom do oznake, zatvorena čepom, dobro promiješana te je držana u ključaloj vodenoj kupelji 15 minuta od trenutka kad proključa. Tikvica treba biti poklopljena uz povremeno podizanje čepa. Nakon što je otopina u tikvici ohlađena (ako je potrebno dopuni se vodom do oznake), promiješana je i filtrirana preko filter papira.

Na filtratu je ispitivana pH vrijednost pH – metrom (pH mora biti oko 10), ako filtrat reagira kiselo potrebno ga je neutralizirati s otopinom natrijevog hidroksida. Od dobivenog filtrata otpipetirano je 25 mL filtrata u Erlenmeyerovu tikvicu, dodano je 2 – 3 kapi indikatora (zasićena otopina K_2CrO_4 i titrirano je 0,1 M otopinom AgNO_3 do prve promjene boje. Udjel kuhinjske soli u siru izračunat je prema formuli:

$$w (\text{NaCl}) = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 (\%) \quad [7]$$

$$m_1 = 4 \cdot c(\text{AgNO}_3) (\text{mol/L}) \cdot V_s (\text{AgNO}_3) (\text{L}) \cdot M (\text{NaCl}) (\text{g/mol})$$

m_2 – masa uzorka

3.2.8. Određivanje boje sira

Metoda određivanja uzorka vršena je CM – 3500d kolorimetrom. Za određivanje boje sira korištena je maska otvora 8 mm, a mjerenja su provedena s SCE (Specular Component

Excluded) modu. Nakon postavljanja uzorka na otvor maske pri čemu je izmjerena reflektancija u vidljivom području, te L^* , a^* i b^* vrijednosti.

Prije početka mjerenja kalibriran je uređaj za masku otvora 8 mm, a obrada podataka vršena je u SpectraMagicNX programu.

ΔE^* , koji pokazuje koliko neki proizvod odstupa od referentne boje (tablica) računa se po formuli: $(L^* - L^*_{ref})^2$

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L^*_{ref})^2 + (a^* - a^*_{ref})^2 + (b^* - b^*_{ref})^2} \quad [8]$$

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

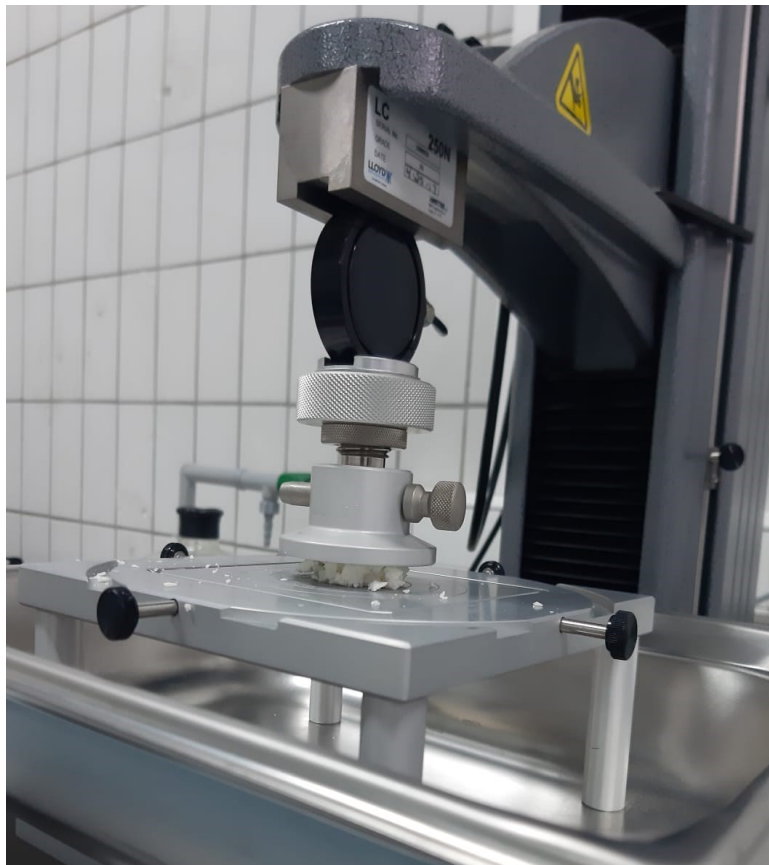
b^*_{ref} – parametar boje referentnog uzorka

Tablica 3. Značenje razlika između izmjerene ΔE^* vrijednosti i referentne (Božanić i sur., 2010)

| 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 |

3.2.9. Određivanje teksture sira

Tekstura uzoraka kuhanog sira određena je teksturometrom (Ametek Lloyd Instruments Ltd., UK) s ćelijom od 50 kg. Uzorci sira izrezani su na jednake kockice veličine 1 cm^3 . Uzorci su komprimirani dva puta do 50 % deformacije brzinom od 1 mm/s (vrijeme razmaka između ciklusa je 5 sekundi). Rezultati su obrađeni softverom NexygenPlus, a određeni su slijedeći parametri: tvrdoća, adhezivna sila, kohezivnost, adhezivnost (Nmm), gumenost, odgođena elastičnost (mm), žvakljivost (Nmm), otpornost, lom i vlaknastost (mm). Slikom 9. prikazan je uređaj teksturometar tijekom pritiskanja uzorka sira.



Slika 9. Teksturometar (vlastita fotografija)

3.2.10. Mikrobiološke analize

Mikrobiološka analiza provedena je na uzorcima sira 1., 7., 14. i 21. dan u sterilnim uvjetima kako bi se spriječila moguća naknadna kontaminacija. Kako bi se osigurali sterilni uvjeti,

provedena je mokra i suha sterilizacija posuđa i pribora za uzorkovanje i pripremu uzorka. Radne površine sterilizirane su alkoholom i drugim dezinficijensima prije i tijekom mikrobioloških analiza, a same analize provedene su uz otvoreni plamen plamenika kako bi se postigli što bolji aseptični uvjeti. Tijekom provedbe analiza, obavezna je upotreba sterilnih rukavica, zaštitnih naočala i sterilne maske za usta kako bi se spriječila moguća kontaminacija od strane analitičara. Na uzorcima sira praćena je prisutnost kvasaca i plijesni i koagulaza pozitivnih stafilokoka (Bajt i sur., 1998). Za mikrobiološku analizu kvasaca i plijesni korištena je podloga Sabouraud Dextrose Agar (Biolife, Italy), a za koagulaza pozitivne stafilokoke Baird Parker Agar Base + Egg Yolk (Liofilchem, Italy).

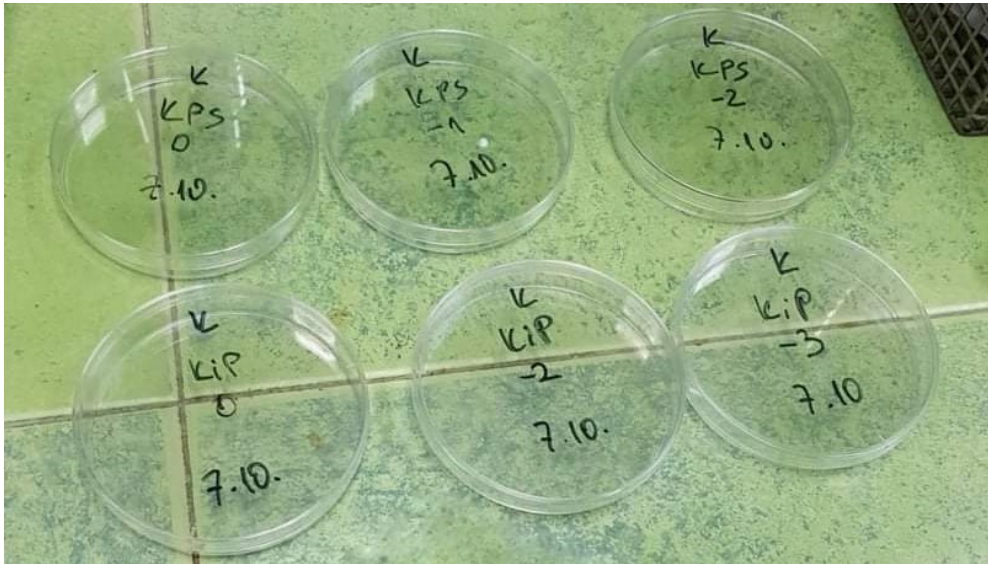
Mikrobiološka analiza provedena je tako da su pripremljena razrjeđenja direktno naciyepljena na hranjive podloge, a zatim su inokulirane podloge stavljene na određenu temperaturu na inkubaciju. Razrjeđenja su pripremljena na način da je 1 mL homogeniziranog uzorka sterilnim nastavkom mikropipete prenesen u epruvetu s 9 mL fiziološke otopine i sve skupa je promiješano na rotacijskoj miješalici (MS2 Minishaker, IKA, Staufen, Njemačka). Novim sterilnim nastavkom uzet je 1 mL pripremljenog razrjeđenja i prenesen u sljedeću epruvetu s 9 mL fiziološke otopine. Sve dok nije postignuto željeno razrjeđenje, postupak je ponavljan.

20 g sira izvagano je i usitnjeno 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.

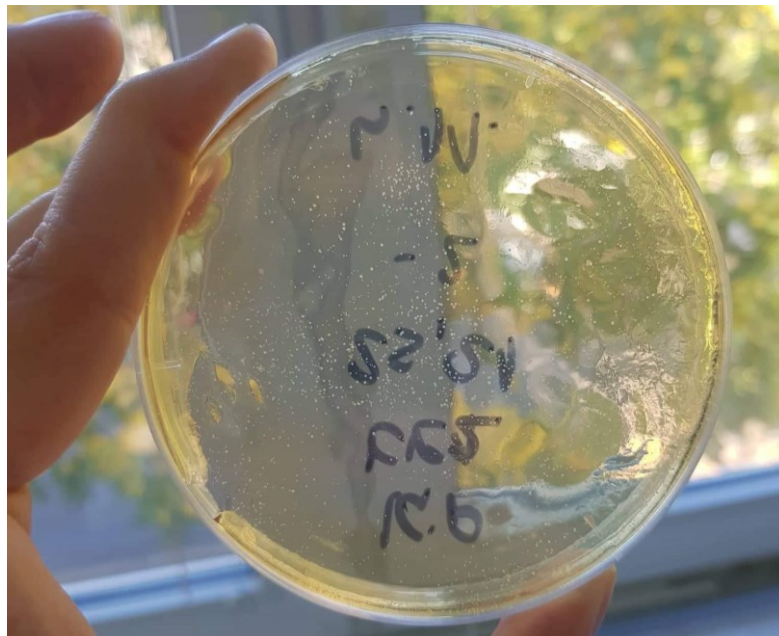
Metoda za određivanje prisutnosti kvasaca i plijesni započeta je pipetiranjem 1 mL uzorka određenih decimalnih razrjeđenja na sterilnu plastičnu Petrijevu zdjelicu, pri čemu je korišten sterilni nastavak mikropipete. Uzorci su prelivevani s 10 – 12 mL prethodno pripremljene hranjive podloge koja je otopljena na 100 °C i ohlađena u vodenoj kupelji na temperaturi od 43 – 45 °C. Ploče su lagano, kružnim potezima, izmiješane i nakon što su ohlađene, okrenute su i stavljene u termostat na 30 °C u trajanju od 72 sata. Nakon što je zadana inkubacija završena, izbrojane su narasle kolonije (slika 11). Odabrane su one podloge na kojima je naraslo od 30 do 300 kolonija. Broj naraslih kolonija po mL odnosno CFU izračunat je po formuli:

$$\frac{CFU}{mL} = \frac{\text{broj kolonija}}{\text{nasaden volumen}} \cdot \text{recipročna vrijednost decimalnog razrjeđenja}$$

Prisutnost koagulaza pozitivnih stafilokoka određivana je na isti način, ali Petrijeve zdjelice s 1 mL uzorka (slika 10) prelivene su drugačijom hranjivom podlogom i stavljene su u termostat pri temperaturi od 37 °C kroz 72 sata.



Slika 10. Priprema podloga za inokulaciju (vlastita fotografija)



Slika 11. Određivanje broja mikroorganizama (kvasci i plijesni) (vlastita fotografija)

3.2.11. Senzorska analiza sira

Senzorsko ocjenjivanje sira provedeno je 1., 7., 14. i 21. dan, čuvanog u hermetički zatvorenoj vrećici pri temperaturi 5 do 8 °C. Ocjenjeni su boja, izgled, konzistencija, prerez, miris i okus prema obrascu prikazanom u Tablici 4.

Tablica 4. Maksimalan broj bodova za ocjenu organoleptičkih svojstava kuhanog sira te opis pojedinog svojstva

| Svojstvo i opis svojstva | Maksimalan broj bodova |
|---|-------------------------------|
| Izgled (snježno bijeli, homogeni sir uz mogućnost manjih pukotina u teksturi) | 2 |
| Boja (porculansko bijela, snježno bijela) | 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 |
| Ukupno | 20 |

3.2.12. Obrada podataka

Svi pokusi su ponovljeni dva 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 svojstva i senzorske karakteristike kuhanog sira te pratiti navedene parametre tijekom 21 dana hladnog skladištenja uzoraka na temperaturi hladnjaka od +4 do +8 °C. Nadalje, cilj ovog diplomskog rada je proizvesti kuhani sir sa smanjenim udjelom soli.

4.1. Rezultati analize mlijeka

Mlijeko korišteno u proizvodnji kuhanog sira podvrgnuto je ispitivanju kiselosti (pH i titracijska kiselost) (tablica 5), a ostali podaci prepisani su s deklaracije proizvoda (tablica 6).

Tablica 5. Kiselost svježeg kravljeg mlijeka korištenog za proizvodnju

| Parametar | Vrijednost |
|-----------|------------|
| pH | 6,71±0,23 |
| SH | 6,92±0,02 |

Tablica 6. Podaci s deklaracije – prosječna hranjiva vrijednost na 100 mL

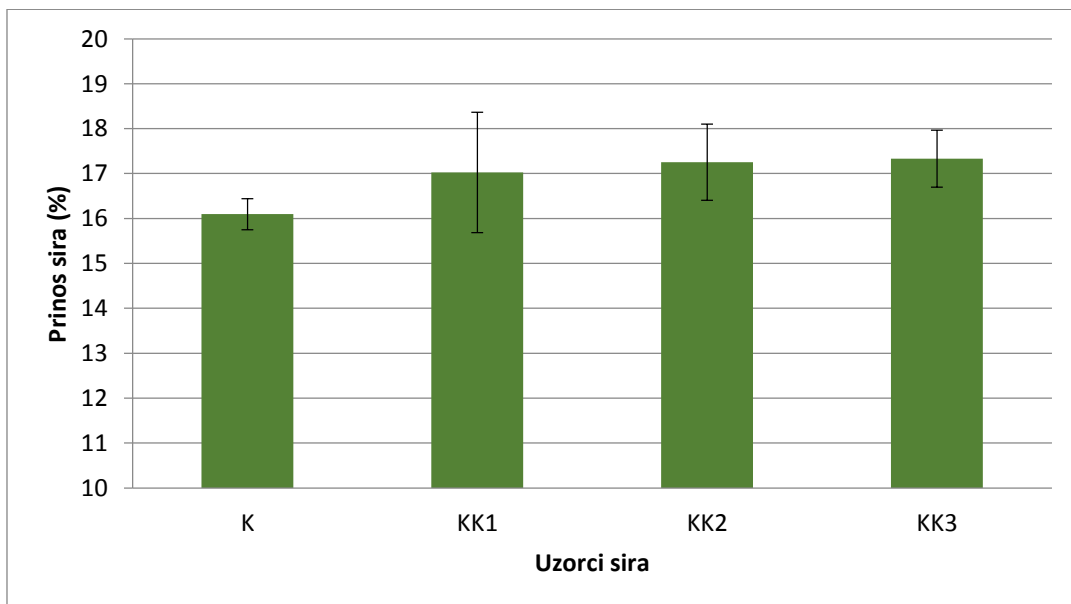
| Parametar | Vrijednost |
|--|-----------------|
| Energija | 253 kJ/60 kcal |
| Masti (od kojih zasićene masne kiseline) | 3,2 g (2,4 g) |
| Ugljikohidrati (od kojih šećeri) | 4,6 g (4,6 g) |
| Bjelančevine | 3,3 g |
| Sol* | 0,1 g |
| Kalcij | (15% PU) 120 mg |

*Od prirodno prisutnog natrija

PU= preporučeni unos

4.2. Rezultati analize sira

Prinos kuhanog sira u teoriji iznosi od 10 do 12 % (Štefekov, 1990), dok je na slici 12. vidljivo da je tijekom ovog rada taj prinos bio malo veći i to od 16 do 18 %. Prinos sira kod uzoraka sa zamjenskom soli bio je malo viši u odnosu na prinos kontrolnog uzorka (100 % NaCl). Najveći prinos imao je KK3 i iznosio je 17,32 %, a najmanji je imao K i iznosio je 16,09 %. Tijekom istraživanja Drgalić i sur. (2002) također je došlo do povećanja prinosa sira u uzorku sira Domiati sa djelomičnom zamjenom kalcijevog klorida. Prinos sira ovisi o udjelu kazeina u suhoj tvari u mlijeku, a sam dodatak NaCl-a produljuje vrijeme koagulacije jer otapa dio koloidnog kalcija na površini micela kazeina i povezuje submicelle kazeinskih podjedinica preko koloidnog Ca-fosfata. (Abd El-Salam i sur., 1993).



Slika 12. Prinos uzoraka kuhanog sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl); KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Tablicama 7. i 8. prikazani su rezultati pH – vrijednosti i titracijske vrijednosti tijekom 21 dana čuvanja u hermetički zatvorenim vrećicama pri temperaturi hladnjaka od +5 do +8 °C. pH vrijednost po definiciji predstavlja aktivnu kiselost, a SH kiselost ostalih sastojaka. Iz rezultata je vidljivo da ne postoji proporcionalna veza između ove dvije kiselosti. Kao što je i očekivano, pH vrijednost se nije pretjerano mijenjala. Kod titracijske kiselosti dolazi do

manjih promjena ali te promjene nemaju definirani model. U kontrolnom uzorku vrijednost se promijenila nakon tjedan dana dok je ostatak vremena približno jednaka. U uzorcima sa kalijevim kloridom došlo je do povećanja titracijske kiselosti. Promjene se povećavaju proporcionalno s vremenom čuvanja.

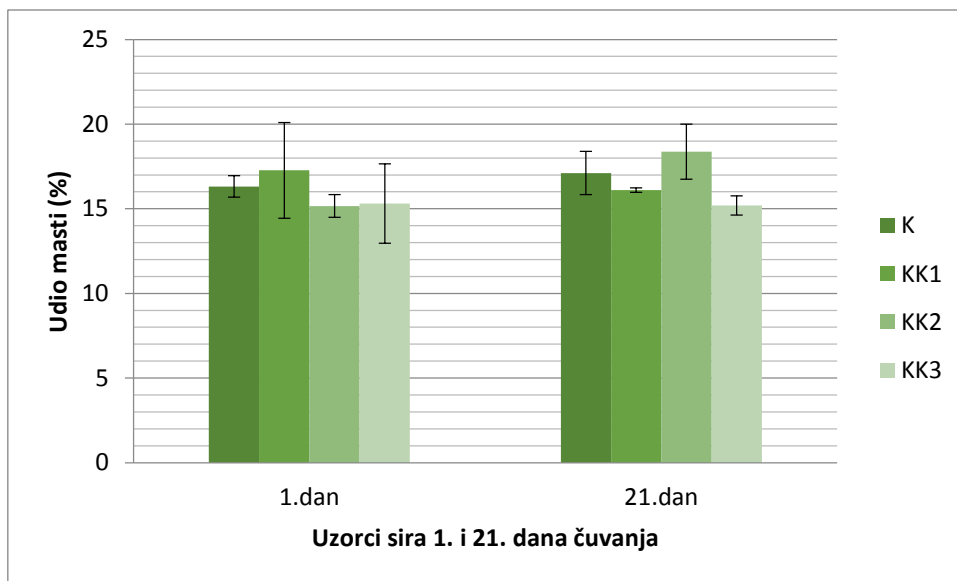
Tablica 7. Rezultati kiselosti (pH – vrijednost) kuhanog sira: K(100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja sira (n=2).

| pH | 1. dan | 7. dan | 14. dan | 21. dan |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| K | 5,94±0,09 | 6,04±0,13 | 5,96±0,02 | 5,95±0,01 |
| KK1 | 6,00±0,06 | 5,89±0,03 | 5,57±0,52 | 5,94±0,02 |
| KK2 | 5,98±0,06 | 5,94±0,02 | 5,92±0,02 | 5,94±0,01 |
| KK3 | 5,99±0,08 | 6,01±0,01 | 5,97±0,02 | 5,99±0,06 |

Tablica 8. Rezultati kiselosti (SH° vrijednosti) kuhanog sira: K(100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja sira (n=2).

| SH° | 1. dan | 7. dan | 14. dan | 21. dan |
|-----|-------------|-------------|------------|------------|
| K | 59,00±18,67 | 47,60±0,57 | 49,20±3,96 | 48,40±5,09 |
| KK1 | 44,00±1,70 | 45,60±3,39 | 47,60±6,22 | 45,60±4,53 |
| KK2 | 42,00±4,53 | 51,60±14,14 | 45,25±2,90 | 49,15±0,64 |
| KK3 | 38,00±8,49 | 42,75±5,02 | 43,20±1,13 | 44,40±1,70 |

Analiza udjela masti radila se prvi i zadnji dan tijekom čuvanja. Tijekom 21 dana čuvanja udjel masti nije se previše mijenjao, što je i očekivano. Među promjenama količine mliječne masti koje su vidljive među uzorcima na slici 13 nema vidljivog trenda.



Slika 13. Udjel masti (%) u siru: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl); KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Određivanje suhe tvari u siru jedan je od pokazatelja kvalitete sira. Udio 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). Kuhani sir sadrži udjel suhe tvari od 20 do 23 % i po definiciji, to je svježi sir koji se uvrštava u meke sireve. Udio suhe tvari u siru prikazan je tablicom 9. te je vidljivo kako dobiveni rezultati odgovaraju definiciji. Kontrolni uzorak imao je najmanji udio suhe tvari, dok je najveći udio imao uzorak KK3 (25 % NaCl i 75 % KCl).

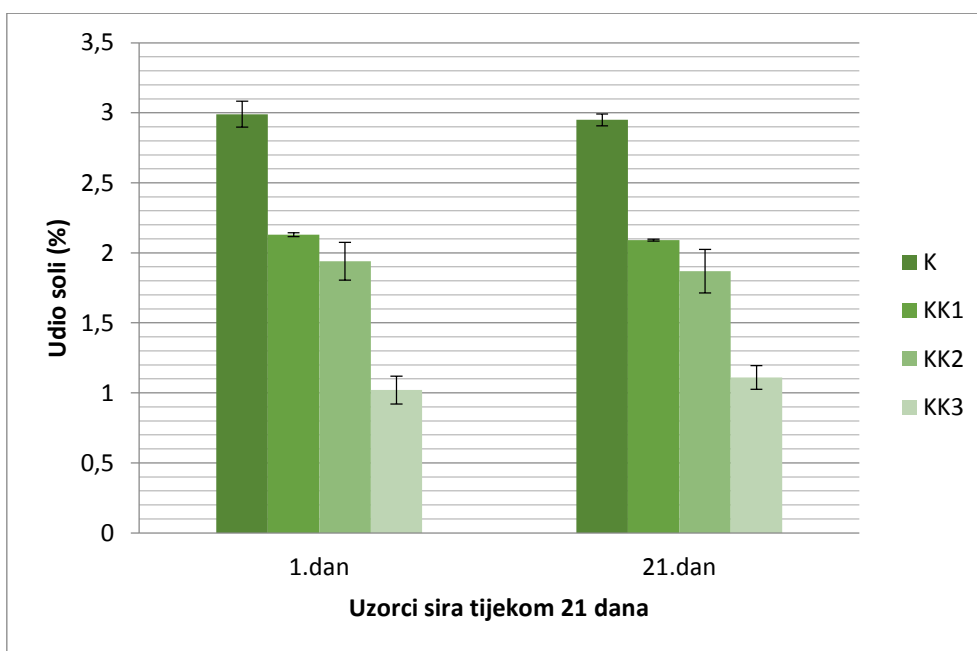
Tablica 9. Udio suhe tvari u uzorcima kuhanog sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl); KK3 (25% NaCl i 75% KCl) 21. dana čuvanja (n=2)

| Uzorak | Udio suhe tvari (%) |
|--------|---------------------|
| K | 19,69±4,67 |
| KK1 | 20,15±3,81 |
| KK2 | 20,69±5,06 |
| KK3 | 21,10±0,21 |

Slikom 14. prikazane su promjene udjela soli (NaCl) u kuhanom siru prvi i zadnji dan analize. Iz rezultata je vidljivo kako se udio soli proporcionalno smanjivao sa smanjivanjem količine

NaCl tj. povećanjem količine zamjenskih soli. Kontrolni uzorak imao je najveći udio soli, a KK3 odnosno uzorak s 25% NaCl-a najmanje soli. Tijekom ispitivanja McMahona i suradnika (2014) također je došlo do smanjenja udjela soli u siru smanjenjem tj. zamjenom kuhinjske soli drugim solima i u nekim drugim vrstama sira.

Udio soli tijekom vremena čuvanja nije se mijenjao, a uzorcima sa zamjenskim solima vidljive su male razlike. Kako se u samom eksperimentu težilo ka smanjenju udjela soli, rezultati su očekivani.



Slika 14. Udio soli (%) u siru: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Tablicom 10. prikazani su rezultati mikrobiološke analize kuhanog sira (koagulaza pozitivnih stafilocoka i broj kvasaca i plijesni) tijekom 21 dana čuvanja. Analiza koagulaza pozitivnih stafilocoka provedena je samo tijekom prvog dana skladištenja i mikroorganizmi nisu pronađeni ni u jednom uzorku. Uspoređujući broj kvasaca i plijesni prvi i 21. dan čuvanja, može se vidjeti da se broj kod svih uzoraka povećao te je takav rezultat i očekivan. Kuhinjska sol ima utjecaj na redukciju nepoželjnih mikroorganizama i upravo zbog toga u kontrolnom uzorku je bio najmanji porast kvasaca i plijesni.

Tablica 10. Prosječne logaritamske vrijednosti ($\log \text{CFU ml}^{-1}$) mikrobioloških analiza kuhanog sira; K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl); KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

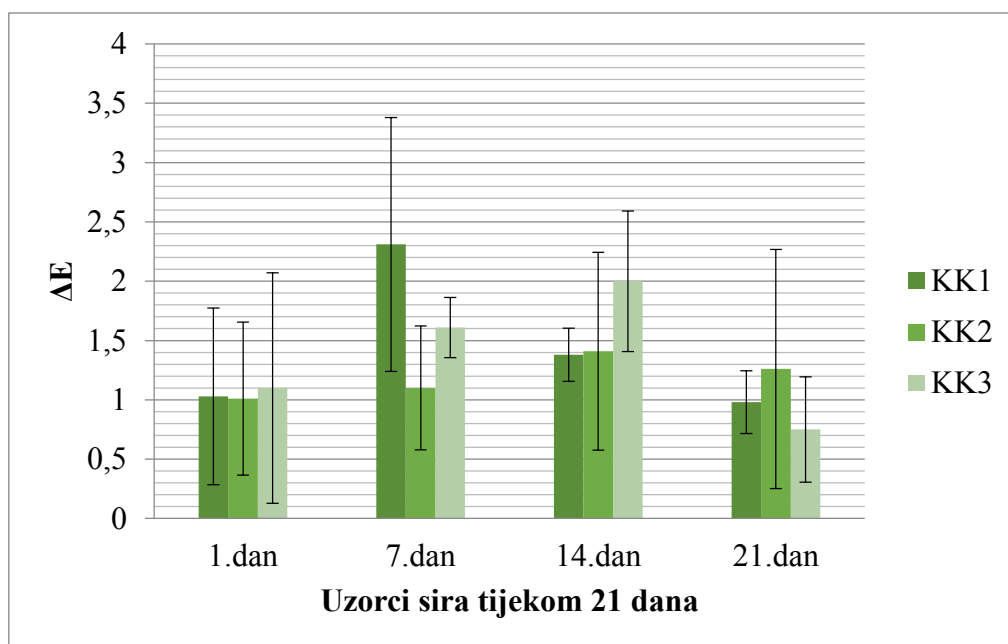
| Uzorak | 1. dan | | 7.dan | 14.dan | 21.dan |
|-----------------------|---------------|------------|--------------|---------------|---------------|
| Mikroorganizmi | KPS | KiP | KiP | KiP | KiP |
| K | 0,00±0,00 | 3,80±0,07 | 4,11±0,07 | 4,02±0,03 | 4,36±0,23 |
| KK1 | 0,00±0,00 | 3,68±0,12 | 4,08±0,18 | 4,15±0,08 | 4,85±0,81 |
| KK2 | 0,00±0,00 | 3,79±0,00 | 4,15±0,01 | 4,22±0,01 | 4,79±0,78 |
| KK3 | 0,00±0,00 | 3,75±0,14 | 4,14±0,08 | 4,23±0,03 | 4,66±0,57 |

Tablicom 11. prikazani su rezultati mjerenja boje kuhanog sira različitih koncentracija čuvanih tijekom 21 dana. Svi uzorci sira imaju visoke vrijednosti parametra L^* što govori da je sir svijetao te je to tipično za kuhani sir. U svim uzorcima sira između 1. dana i 21. dana vidljiv je mali pad vrijednosti parametra L , a to nam govori da svjetlina sira pada tijekom čuvanja. Vrijednosti parametra a^* kod svih uzoraka su negativnog predznaka, a vrijednosti parametra b^* pozitivnog predznaka te su veće od 10 što govori da sir ima žućkastu nijansu. Rezultati vrijednosti parametara L , a^* i b^* mogu se usporediti s rezultatima senzorske analize kod kojih je također uočeno da boja sira nije čisto bijela.

Tablica 11. L*, a* i b* vrijednosti za uzorke sira; K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

| | | K | KK1 | KK2 | KK3 |
|-----------|--------|------------|------------|------------|------------|
| L | 1.dan | 92,58±0,54 | 92,17±1,16 | 91,99±1,51 | 91,66±1,63 |
| | 7.dan | 92,01±0,28 | 90,37±1,39 | 91,63±1,00 | 91,74±1,75 |
| | 14.dan | 90,57±1,92 | 90,59±3,34 | 91,55±0,55 | 89,66±3,21 |
| | 21.dan | 90,50±2,99 | 90,55±1,99 | 90,58±2,91 | 90,80±2,01 |
| a* | 1.dan | -1,87±0,06 | -1,44±0,01 | -1,71±0,11 | -1,68±0,13 |
| | 7.dan | -1,99±0,11 | -1,76±0,45 | -1,88±0,14 | -1,79±0,02 |
| | 14.dan | -2,07±0,08 | -1,68±0,25 | -1,89±0,05 | -2,03±0,39 |
| | 21.dan | -1,85±0,00 | 1,67±0,36 | -1,74±0,00 | -1,69±0,03 |
| b* | 1.dan | 10,80±0,17 | 11,56±0,81 | 11,41±0,30 | 11,22±0,33 |
| | 7.dan | 11,17±0,35 | 10,83±1,84 | 11,27±0,49 | 11,04±0,59 |
| | 14.dan | 12,42±0,30 | 11,60±0,72 | 11,80±0,57 | 10,86±0,28 |
| | 21.dan | 11,21±0,11 | 11,73±0,35 | 12,40±1,15 | 11,08±0,20 |

Slikom 14. prikazana su odstupanja boje uzoraka sira KK1, KK2 i KK3 od kontrolnog sira tijekom 21 dana. Tijekom 7. i 14. dana odstupanja su najveća za sve uzorke. Najveća promjena vidljiva je u uzorcima KK1 i KK3. Uzorak KK1 najveću razliku u odnosu na kontrolni uzorak imao je 7. dan, dok je uzorak KK3 najveću razliku imao 14. dan. 21. dan čuvanja vidljivo je malo odstupanje, jednako kao i tijekom 1. dana čuvanja. Iako uzorci KK1 i KK3 imaju nešto veće promjene, senzorskom analizom su dobro ocijenjeni.



Slika 14. Razlika u boji (ΔE^*) za uzorke sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Tablicom 12 prikazani su rezultati analize parametara teksture kuhanog sira; tvrdoća, adhezivnost, kohezivnost, gumenost, žvakljivost, otpornost, lom i vlaknastost. Tvrdoća uzoraka u kojima je NaCl zamijenjen kalijevim kloridom, znatno je manja u odnosu na kontrolni uzorak. Najmanju tvrdoću imao je KK2 14. dan, a najveću vrijednost pokazao je kontrolni uzorak 21. dan. U istraživanju (Akan i Kinik, 2018.) s turskim bijelim sirom i zamjenom soli u istom, došli su do sličnog zaključka. Tvrdoća se značajno smanjila u uzorcima sa zamjenskim solima u odnosu na kontrolni uzorak, a razlog tome je izraženost proteolize zbog manjeg udjela soli. Rezultati senzorske analize podudaraju se s rezultatima za tvrdoću jer je tijekom vremena čuvanja u sirevima sa zamjenskim solima došlo do lomljenja i mrvljenja.

Po definiciji, kohezivnost je mjera unutarnjih sila koje uzorak drže povezanim. Rezultati pokazuju da se kohezivnost tijekom vremena čuvanja nije značajno mijenjala. Najveću vrijednost pokazao je uzorak KK2 ($0,39 \pm 0,04$) u 14. danu čuvanja, dok je najmanju vrijednost imao kontrolni uzorak također 14. dan čuvanja.

Adhezivnost tj. privlačna interakcija između dodirne površine sonde uređaja i površine kuhanog sira. Najmanju adhezivnost imao je uzorak KK1 21. dan čuvanja ($-0,48 \pm 0,57$), a najveću vrijednost imao je kontrolni uzorak 14. dan čuvanja.

Gumenost je energija potrebna za dezintegraciju krute i polukrute hrane do granice pri kojoj je pogodna za gutanje. Iako rezultati za sve uzorke sira variraju, vidljivo je povećanje gumenosti tijekom vremena čuvanja. Najmanja vrijednost gumenosti zabilježena je u uzorku KK2 u 7. danu čuvanja, a najveća vrijednost pokazala se u kontrolnom uzorku tijekom 21. dana čuvanja.

Odgodena elastičnost je omjer visine uzorka do koje se on vraća tijekom vremena koje prođe između kraja prve kompresije i početka druge kompresije. Najmanju vrijednost imao je uzorak KK1 14. dan čuvanja, a najveću kontrolni uzorak 21. dan čuvanja.

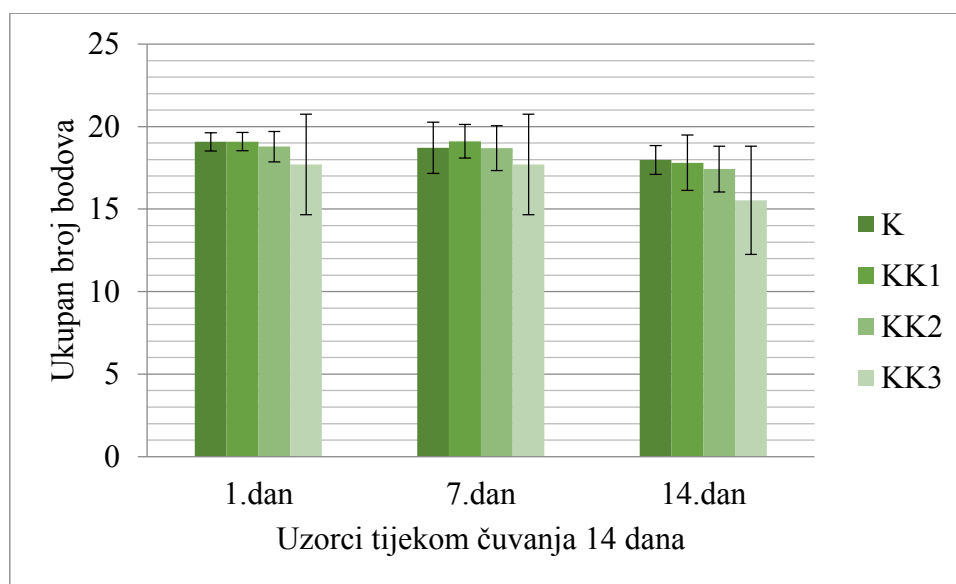
Žvkljivost je energija koju je potrebno utrošiti za žvakanje. Najmanju vrijednost imao je uzorak KK3 1. dan čuvanja, a najveću kontrolni uzorak u 21. danu čuvanja. Također, uspoređujući uzorke međusobno, vrijednost žvkljivosti pada od kontrolnog uzorka prema uzorku KK3 tj. povećanjem udjela kalijevog klorida u siru. Promjene vrijednosti u svakom uzorku tijekom 21 dana čuvanja nije moguće definirati po nekom određenom modelu.

U otpornosti kuhanog sira tijekom 21 dana čuvanja nema značajnih promjena kod ni jednog uzorka, kao i u rezultatima žilavosti.

Tablica 12. Tekstura uzoraka kuhanog sira K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

| | | Tvrdoća (N) | Adhezivna sila (N) | Kohezivnost | Adhezivnost (Nmm) | Gumenost (N) | Odgođena elastičnost (mm) | Žvakljivost (Nmm) | Otpornost | Lom (N) | Žilavost (mm) |
|-----|--------|-------------|--------------------|-------------|-------------------|--------------|---------------------------|-------------------|-----------|-------------|---------------|
| K | 1.dan | 31,56±6,62 | -0,34±0,28 | 0,36±0,08 | 0,44±0,34 | 11,48±4,86 | -1,81±0,99 | 42,35±10,68 | 0,29±0,11 | 29,22±7,69 | 3,63±1,00 |
| | 7.dan | 30,40±3,14 | -0,33±0,03 | 0,33±0,01 | 0,32±0,00 | 9,98±1,38 | -1,72±0,40 | 36,63±11,38 | 0,27±0,01 | 17,27±18,53 | 3,19±1,00 |
| | 14.dan | 22,53±7,46 | -0,06±0,04 | 0,25±0,01 | 0,09±0,16 | 6,12±2,30 | -2,53±0,18 | 25,53±15,88 | 0,21±0,03 | 21,53±6,54 | 2,32±1,00 |
| | 21.dan | 50,28±46,6 | -0,24±0,17 | 0,36±0,20 | 0,24±0,03 | 22,47±26,48 | -0,37±0,92 | 68,43±75,66 | 0,39±0,01 | 47,30±43,30 | 3,71±1,06 |
| KK1 | 1.dan | 18,43±3,00 | -0,16±0,15 | 0,31±0,01 | 0,30±0,33 | 5,61±0,67 | -2,45±0,88 | 20,59±5,75 | 0,25±0,03 | 17,41±2,51 | 3,14±0,24 |
| | 7.dan | 23,42±17,2 | -0,30±0,09 | 0,36±0,06 | 0,32±0,00 | 9,06±7,74 | -1,76±0,74 | 27,61±24,85 | 0,30±0,05 | 22,76±16,37 | 3,81±0,20 |
| | 14.dan | 19,69±12,0 | -0,16±0,02 | 0,30±0,02 | 0,09±0,16 | 6,07±4,08 | -2,72±1,21 | 20,77±13,53 | 0,25±0,04 | 19,03±11,85 | 3,31±1,29 |
| | 21.dan | 24,83±1,74 | -0,48±0,57 | 0,37±0,10 | 0,24±0,03 | 9,15±3,04 | -2,17±1,21 | 32,43±0,81 | 0,31±0,09 | 2,34±0,19 | 3,04±0,16 |
| KK2 | 1.dan | 21,94±7,97 | -0,16±0,13 | 0,33±0,01 | 0,19±0,32 | 7,64±2,22 | -1,78±0,27 | 26,49±12,39 | 0,27±0,00 | 22,11±6,14 | 5,82±0,88 |
| | 7.dan | 21,21±15,6 | -0,29±0,17 | 0,39±0,04 | 0,48±0,03 | 8,50±6,89 | -1,63±0,42 | 27,09±24,56 | 0,30±0,03 | 6,26±4,70 | 3,82±1,16 |
| | 14.dan | 13,04±3,13 | -0,19±0,04 | 0,26±0,01 | 0,43±0,18 | 3,34±0,67 | -1,46±1,59 | 12,27±4,43 | 0,33±0,13 | 12,84±2,94 | 4,91±1,65 |
| | 21.dan | 34,73±11,0 | -0,34±0,32 | 0,35±0,10 | 0,53±0,39 | 12,67±7,34 | -2,21±1,14 | 40,25±5,34 | 0,26±0,06 | 19,88±23,96 | 2,65±0,60 |
| KK3 | 1.dan | 13,92±4,54 | -0,20±0,12 | 0,33±0,02 | 0,34±0,20 | 4,60±1,75 | -2,33±1,02 | 13,38±2,18 | 0,27±0,03 | 12,65±5,57 | 4,07±1,69 |
| | 7.dan | 30,40±3,14 | -0,30±0,12 | 0,34±0,02 | 0,34±0,02 | 6,18±3,59 | -1,96±0,60 | 19,43±11,89 | 0,28±0,04 | 17,09±9,41 | 3,81±0,98 |
| | 14.dan | 22,53±7,46 | -0,20±0,23 | 0,28±0,03 | 0,28±0,03 | 6,00±1,01 | -2,49±0,09 | 23,05±0,88 | 0,22±0,03 | 20,37±1,00 | 3,82±0,30 |
| | 21.dan | 22,85±7,94 | -0,30±0,22 | 0,32±0,11 | 0,63±0,42 | 7,82±5,17 | -0,88±0,35 | 24,18±9,82 | 0,33±0,01 | 22,07±7,35 | 3,37±0,33 |

Slikom 15. prikazane su prosječne vrijednosti ukupnog broja bodova senzorskog ispitivanja sira. Zbog vidljive plijesni na površini sira, senzorska analiza nije se provodila 21. dan. Najbolje ocjenjeni uzorci sira su K i KK1. Kod oba uzorka vidljivo je smanjivanje ukupnog broja bodova tijekom čuvanja. Uzorci KK2 i KK3 opisani su kao uzorci s brašnastom strukturom od strane ocjenjivača. Također, oba uzorka su opisani kao gorki, lužnati i stranog okusa što je vidljivo u padu broja bodova tijekom čuvanja i smanjivanjem NaCl-a. Najveći pad u broju bodova imao je uzorak KK3 u kojem se gorčina najviše i osjetila. U uzorcima K i KK1 nisu zapažena neobična svojstva te su tijekom cijelog ispitivanja imali podjednake bodove. Dobiveni rezultati podudaraju se s rezultatima u drugim istraživanjima koja su provedena na kremastom siru u kojem je također natrijev klorid djelomično zamijenjen s kalijevim kloridom i drugim solima u kojima je uočena gorčina (Da Silva i sur., 2014). Sir u kojem je 75 % NaCl-a i 25% KCl-a postigao je zadovoljavajuću ocjenu i kao takav može se smatrati boljom opcijom od sira sa 100% NaCl-a.

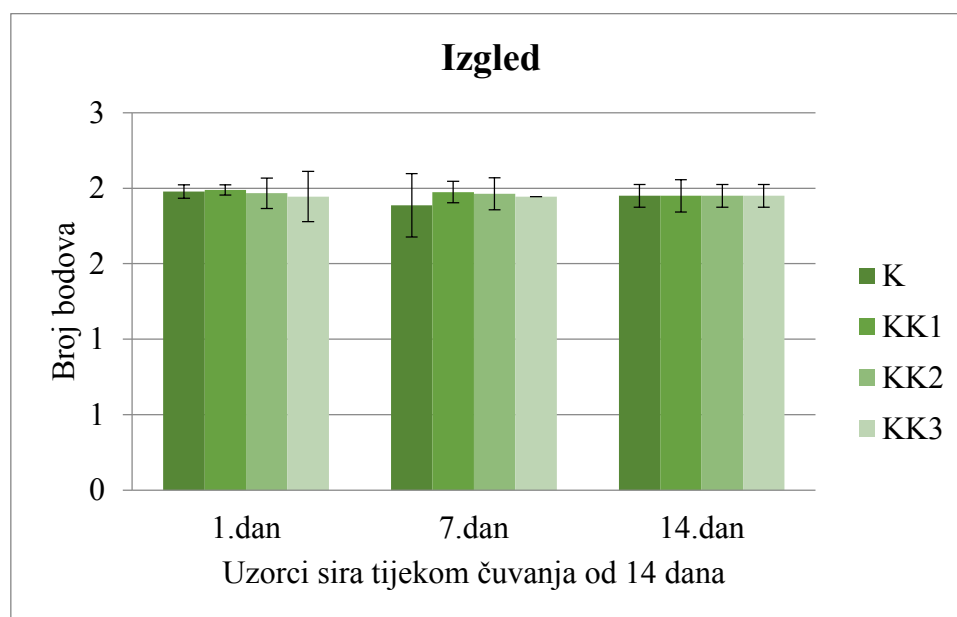


Slika 15. ukupan broj bodova (max 20) senzorskog ocjenjivanja ispitivanih uzoraka K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Slikama 16., 17., 18., 19., 20. i 21. prikazani su rezultati senzorske analize za pojedinačna svojstva kuhanog sira. Za parametre izgled i boja dobivene su vrlo visoke ocjene što znači da u teksturi imaju manje pukotine i da su po izgledu bijeli. Najviše ocjene bile su kod komponente miris. Svaki uzorak sira dobio je gotovo najvišu ocjenu što znači da je miris

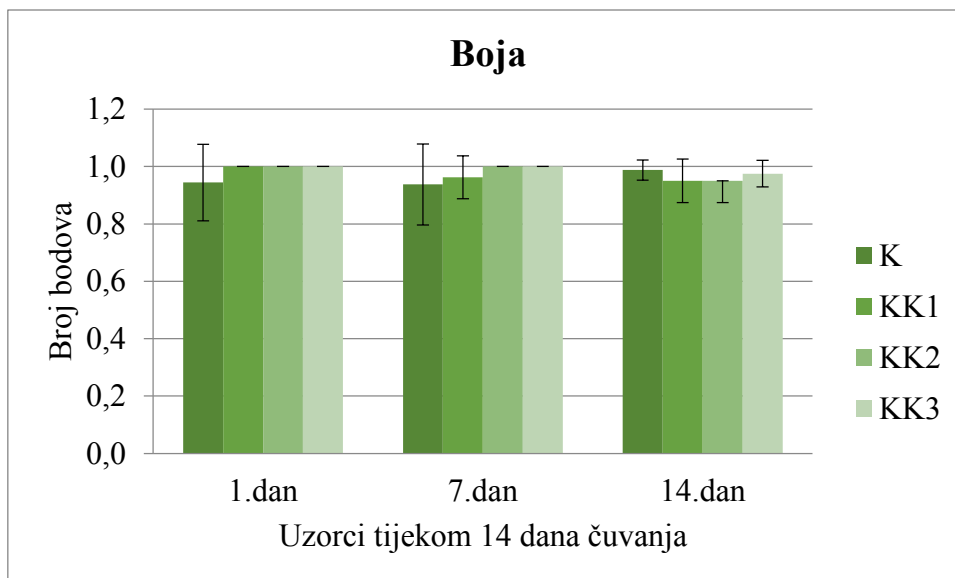
karakterističan za ovu vrstu sira, kiselkasto mliječni. Vrlo malo odstupanje zabilježeno je u 7. i 14. danu, ali to su i dalje vrlo visoke ocjene. U karakteristici stanje vidljivo je povećanje broja bodova s vremenom, dok je kod presjeka 7. dan vidljiv pad i u 14. danu povećanje broja bodova. Obje karakteristike postigli su zadovoljavajući broj bodova s manjim odstupanjima. Najvažnija senzorska karakteristika je okus te kao takva nosi 10 bodova od ukupnih 20. Kuhani sir definiran je kao kiseli i slani te lagano pikantan okus. Kod svih uzoraka zabilježen je pad broja bodova s povećanjem vremena čuvanja. Najveći pad vidljiv je u uzorku KK3 kod kojeg je 14.dan došlo do pojave gorčine u uzorku.

Slikom 16 prikazan je broj bodova za izgled sira, a kao što je vidljivo najbolju ukupnu ocjenu za izgled dobio je uzorak KK1, dok je najlošiju ocjenu dobio kontrolni uzorak. Razlika u ocjenama je neznatna te su sve vrlo zadovoljavajuće.



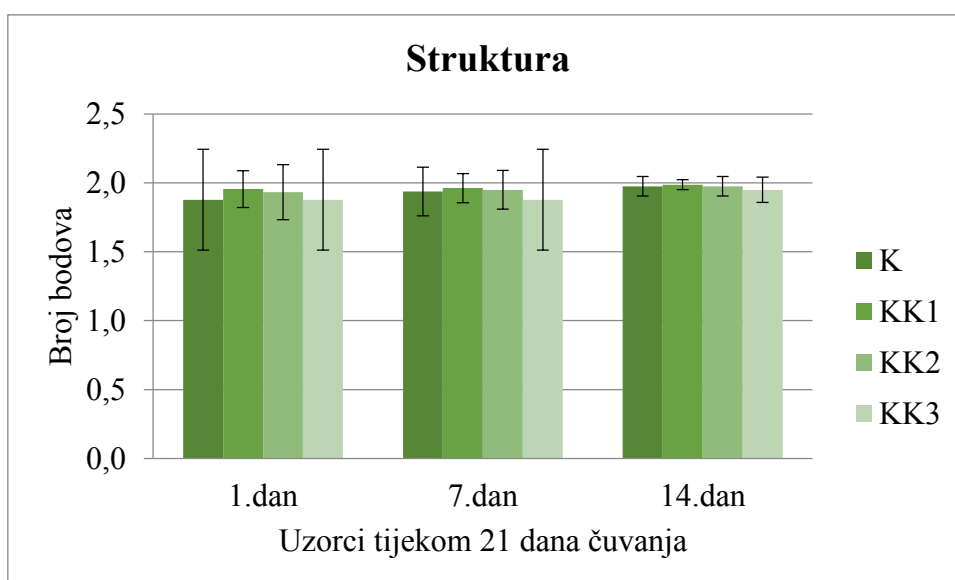
Slika 16. Broj bodova za izgled sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Slikom 17 prikazan je broj bodova za boju sira. Prilikom ispitivanja boje vidljiv je pad broj bodova tijekom vremena čuvanja, osim u kontrolnom uzorku gdje je došlo do povećanja broja bodova. Kod uzoraka KK2 i KK3 tijekom 1. i 7. dana čuvanja vidljiv je maksimalan broj bodova, a boja kao takva opisana je kao porculanska do snježno bijela boja.



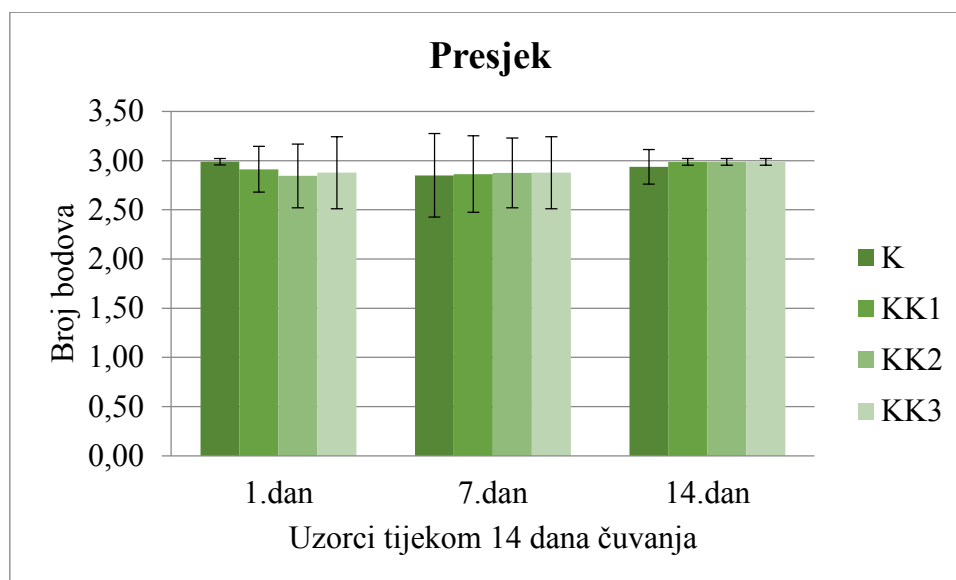
Slika 17. Broj bodova za boju sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Slikom 18 prikazan je broj bodova za strukturu sira te su svi uzorci ocijenjeni s vrlo visokim ocjenama za strukturu, najbolje ocijenjen uzorak sira bio je KK1, dok je najlošiju ocjenu dobio kontrolni uzorak tijekom 1. dana čuvanja.



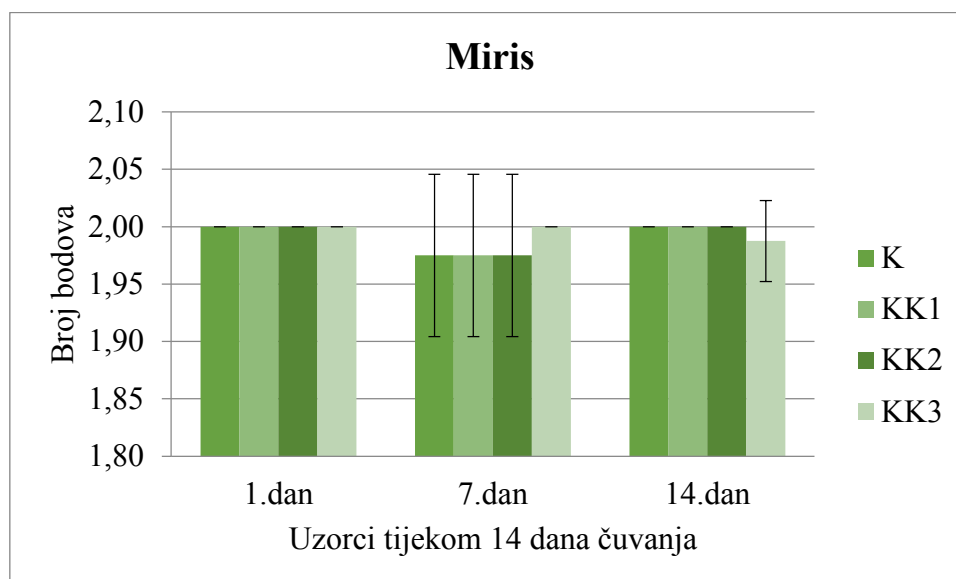
Slika 18. Broj bodova za strukturu sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Najbolje ocjene za presjek dobili su uzorci KK1, KK2 i KK3 14. dan čuvanja (slika 19), a to se može protumačiti boljim vezanjem kalija u mrežu te samim time manjim brojem pukotina u uzorku. Komentari ispitanika slažu se s ocjenama jer je rečeno kako uzorci imaju najmanje razmravljen presjek, dok su uzorci 1. i 7. dan čuvanja lomljivi i mrvljivi.



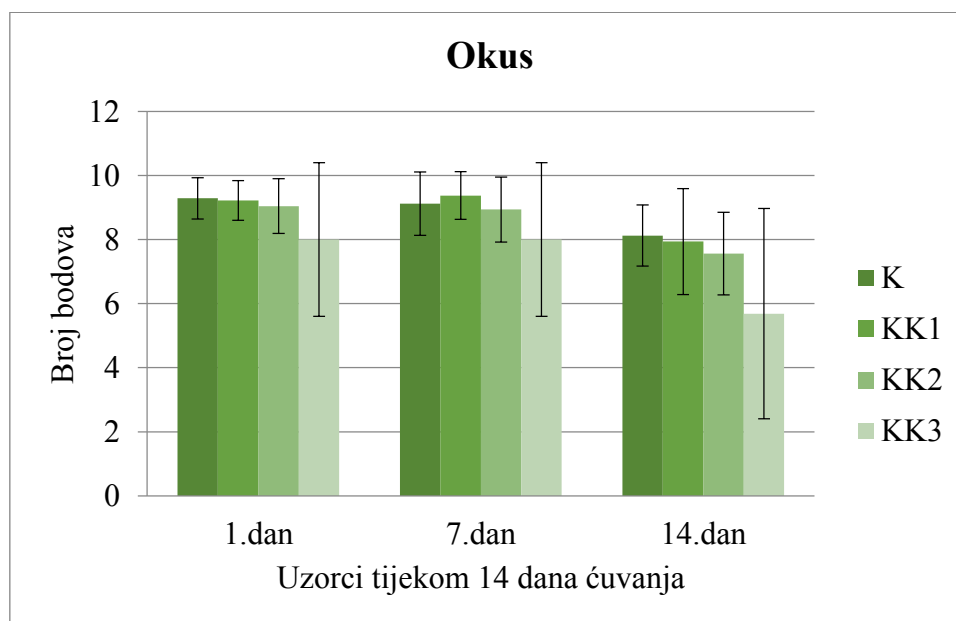
Slika 19. Broj bodova za presjek sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Slikom 20 prikazan je broj bodova za svojstvo mirisa. Svi uzorci za svojstvo mirisa dobili su maksimalan broj bodova 1. i 14. dan čuvanja, dok je tijekom 7. dana primijećeno neznatno odstupanje.



Slika 20. Broj bodova za miris sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

Karakteristika okus sira smatra se najvažnijom karakteristikom, a najbolju ocjenu dobio je uzorak KK1 u 7. danu čuvanja (slika 21). KK2 i KK3, uzorci koji su dobili najmanji broj bodova te su opisani kao gorki, lužnati i slani.



Slika 21. Broj bodova za okus sira: K (100% NaCl); KK1 (75% NaCl i 25% KCl); KK2 (50% NaCl i 50% KCl) i KK3 (25% NaCl i 75% KCl) tijekom 21 dana čuvanja (n=2)

5. ZAKLJUČCI

Nakon provedenog eksperimentalnog dijela istraživanja i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Sirevi koji su proizvedeni sa zamjenskim solima u svom sastavu su imali manji udio NaCl-a, a sam udio NaCl-a se nije mijenjao tijekom čuvanja svih uzoraka sira.
2. Udio mliječne masti se tijekom čuvanja svih uzoraka sira nije značajno međusobno razlikovao te nije došlo do promjene količine mliječne masti u uzorcima tijekom čuvanja.
3. Zamjenska sol kalijev klorid uspješno inhibira rast koagulaza pozitivnih stafilokoka te su sirevi kao takvi sigurni za konzumaciju. Na kontrolnom uzorku plijesni su se na površini pojavile nakon 28 dana čuvanja, a kod sireva s kalijevim kloridom nakon 21 dana te se može zaključiti da sirevi s manjim udjelom kuhinjske soli imaju kraći rok trajanja zbog slabije inhibicije na rast mikroorganizama.
4. Nisu uočene značajne razlike u teksturi uzoraka, osim u tvrdoći. U uzorcima u kojima je kuhinjska sol zamijenjena kalijevim kloridom, tvrdoća je znatno manja u odnosu na kontrolni uzorak.
5. Smanjenje kuhinjske soli i zamjena kalijevim kloridom nije imala utjecaj na boju sira i promjenu boje tijekom čuvanja.
6. U senzorskoj analizi svi uzorci imali su zadovoljavajuće ocjene, ali u KK3 uzorku u kojem je najveći udio kuhinjske soli zamijenjen kalijevim kloridom došlo je do smanjenja broja bodova zbog pojave gorčine.
7. Kalijev klorid može se koristiti kao zamjenska sol za određenu količinu kuhinjske soli u kuhanom siru, a da ne dođe do narušavanja fizikalno – kemijskih i senzorskih svojstava.

8. Najbolja zamjena za kuhinjsku sol pri proizvodnji kuhanog sira i po svim određivanim karakteristikama sira te po senzorskoj ocjeni je zamjena s kalijevim kloridom u količini od 25 %.

6. LITERATURA

Akan, E., kinik, O. (2018) Effect of mineral salt replacement on properties on Turkish White cheese. *Mljekarstvo*. **68**. 46-56.

Anonymous 1 (2021) Tradicionalno proizdeven sir tia kuhani, <<https://lokalno2go.hr/proizvod/kuhani-sir-sa-cesnjakom-500-gr/>>. Pristupljeno 16. kolovoza 2021.

Abd El – Salam M. H., Alichanidis E., Zerfridis G. K. (1993.) Domiati and Feta Type Cheeses, U: Cheese: *Chemistry, Physics and Micribiology*, 2. izd. (Fox, P.F., ured), Chapman and Hall, London, str. 301-305.

Arboatti, A., S., Olivares, M., L., Sabbag, N., G., Costa, S., C., Zorrilla, S., E., Sihufe, G., A. (2014) The influence of sodium chloride reduction on physicochemical, biochemical, rheological and sensory characteristics on Mozzarella cheese. *Dairy Sci. Tech.* **94**, 373-386.

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.

Božanić, R., Jeličić, I., Bilušić, T. (2010) Analiza mlijeka i mliječnih proizvoda, Plejada, Zagreb.

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

Chandan RC, Kilara A. (2011) *Dairy ingredients for food processing*. Wiley-Blackwell.

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.

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

- Drgalić I., Tratnik Lj., Božanić R., Kozlek D. (2002) Proizvodnja, prinos i svojstva sireva tipa Feta i Domiati od kozjeg mlijeka. *Mljekarstvo*. **52**, 137 – 153
- Fox, P.F., Guinee T.P., Cogan, T.M., McSweeney, P.L.H. (2017) *Fundamentals of Cheese Science*, 2. izd., Springer, New York.
- Gal, E. (1964) Pregled analitičkih metoda za određivanje suhe tvari u siru. *Mljekarstvo*. **14**, 248- 254.
- Guinee, T. P., Fox, P., F. (2004) Salt in Cheese: Physical, Chemical and Biological Aspects. *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*. **1**, 207-259.
- Guinee, T. P., Sutherland, B.J. (2011) Salting of Cheese. U: *Encyclopedia of Dairy Science* (Fuquay, J., Fox, P., Mcsweeney, P., ured.), Elsevier, London, str. 595-606.
- Grbeša, D., Samaržija, D. (1994) Hranidba i kakvoća mlijeka. *Mljekarstvo*. **44**, 119-132.
- Hill A. R. (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.
- 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.
- Kammerlehner, J. (2003) *Käse-Technologie*, Verlag Freisinger Künstlerpresse, Freising.
- Kirin, S. (1980) Domaće vrste sireva bilogorsko-podravske regije i mogućnosti njihove industrijske proizvodnje. *Mljekarstvo*. **30**, 111-116.
- Kirin, S. (2006) Domaći kuhani sir. *Mljekarstvo*. **56**, 45-58.
- 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.
- Li, X. Y., Cai, X. I., Bian, P. D., Hu, L. R. (2012) High salt intake and stroke: meta-analysis of the epidemiologic evidence. *CNS Neurosci. Ther.* **18**, 691-701.
- Liem, D.G., Miremadi, F., Keast, R.S.J. (2011) Reducing sodium in foods: The effect on flavor. *Nutrients*. **3**, 694-711.
- Matijević B. (2015) Sirarstvo u teoriji i praksi. U: *Sir kroz povijest* (Matijević B., ur.), Veleučilište u Karlovcu.

McMahon, D. J., Oberg, C. J., Drake, M. A., Farkye, N., Moyes, L. V., Arnold, M. R., Ganesan, B., Steele, J., Broadbent, J.R. (2014) Effect of sodium, potassium, magnesium, and calcium salt cations on pH, proteolysis, organic acids, and microbial populations during storage of full-fat Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.* **97**, 4780-4798.

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

Mesner, M. (1962) Sol i soljenje sireva. *Mljekarstvo*. **12**, 167-170.

Papademas P., Robinson R.K. (1998) Halloumi cheese: the product and its characteristics, *Int. J. Dairy Technol.* **51**, 98-103.

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

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

Pravilnik o utvrđivanju sastava sirovog mlijeka (2020) *Narodne novine* **136**, Zagreb.

Robinson, R. K., Tamime, A.Y. (1990) Microbiology of fermented milk, U: *Dairy Microbiology, The Microbiology of Milk Products*, 2. izd., Elsevier Applied Science, London i New York, 334-335.

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

Sarić, Z. (2007) *Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda 2. dio*. Poljoprivredni fakultet, Sarajevo.

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

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

Wallis, K., Chapman, S. (2012) Current innovations in reducing salt in food products. Food and Health Innovation Service, Campden BRI.

WHO (2020) Salt reduction, WHO – World Health Organization <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/salt-reduction>>

IZJAVA O IZVORNOSTI

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

Antea K

Antea Komljenović