

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Marija Marketanović
ANALIZA TEKSTURE HRVATSKIH AUTOHTONIH OVČJIH SIREVA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2010.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za mljekarstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda
Tema rada je prihvaćena na XXI. sjednici Odbora za završne i diplomske ispite održanoj dana 30. Lipnja 2010., a temeljem članka 62. Pravilnika o studiranju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera.
Mentor: dr. sc. Vedran Slaćanac, doc

ODREĐIVANJE TEKSTURE AUTOHTONIH OTOČNIH OVČJIH SIREVA *Marija Marketanović, 2359/03*

Sažetak:

Sir je namirnica u kojoj je tekstura važan faktor pri ocjenjivanju kvalitete. Brojna istraživanja su potvrdila da tekstura, isto kao i okus, utječe na percepciju potrošača u smislu kvalitete i prihvatljivosti. Brojna istraživanja su se fokusirala na povezanost senzorskih teksturalnih osobina sira sa instrumentalnim analizama teksturalnog profila. Cilj rada bio je analizirati svojstva teksture tvrdih ovčjih sireva te utvrditi povezanost određenih parametara svojstava teksture s fizikalno kemijskim svojstvima sira. U svrhu instrumentalne analize osam vrsta tvrdih ovčjih sireva, različitih proizvođača, koristila se analiza teksturalnog profila TPA (Texture Profile Analysis). Od teksturalnih parametara ispitivani su čvrstoća, kohezivnost, elastičnost, odgođena elastičnost te otpor žvakanju. Najtvrdi od analiziranih sireva bio je španjolski sir (C1) te je isto tako imao i najveću kohezivnost, ali je imao najmanji udio masti. Tekstura sira vrlo je kompleksna i nemoguće ju je ocijeniti iz jednog ili dva parametra. Rezultati statističke analize podataka mjerenja pokazuju da značajnih korelacija između sastava sira i mjerenih TPA parametara nema, osim udjela masti u siru i odgođene elastičnosti. Jedina statistička korelacija između TPA parametara bila je ona između čvrstoće i kohezivnosti, te čvrstoće i otpora žvakanju.

Ključne riječi: ovčji sir, analiza teksture, TPA, čvrstoća, kohezivnost

Rad sadrži: 51 stranica
3 slike
13 tablica
25 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|--|---------------|
| 1. dr. sc. Jovica Hardi, red. prof. | predsjednik |
| 2. dr. sc. Vedran Slaćanac, doc. | član-mentor |
| 3. dr. sc. Marko Jukić, doc. | član |
| 4. dr. sc. Daliborka Koceva-Komlenić, doc. | zamjena člana |

Datum obrane: 16. srpnja, 2010.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of **food technologies**
Subdepartment of dairy
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of milk and dairy products
Thesis subject: was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. XXI. held on June 10, 2010.
Mentor: Vedran Slačanac, PhD, assistant prof

TEXTURE DETERMINATION OF AUTOCHTHONOUS INSULAR SHEEP CHEESE

Marija Marketanović, 2359/03

Summary:

Cheese is the food in which texture is important factor that marks its quality. Numerous studies have confirmed that texture, as well as taste, impact on the perception of consumers in terms of quality and acceptability. Numerous studies have focused on the connection between sensory textural characteristics of cheese with instrumental analysis of tekstural profile. The aim was to analyze the properties of the texture of hard sheep's cheese, and determine the relationship between certain parameters of texture with physical and chemical properties of cheese. For the purpose of instrumental analysis of eight species of hard sheep's cheese from different manufacturers, tekstural profile analysis TPA (Texture Profile Analysis) was used. From the textural parameters examined were hardness, cohesiveness, elasticity, delayed elasticity and resistance to chewing. The hardest of cheeses analyzed was the Spanish cheese (C1) who also had the highest cohesiveness, but it had the lowest fat content. The texture of cheese is very complex and it is impossible to assess from one or two parameters. Results of statistical analysis of measurement data show no significant correlations between the composition of cheese and measured TPA parameters, exception being fat in cheese and delayed elasticity. The only statistical correlations between TPA parameters was between strength and cohesion, and strength and resistance to chewing.

Key words: Sheep's cheese, tekstural profile analysis, TPA, hardness, cohesiveness

Thesis contains: 51 pages
3 figures
13 tables
25 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Jovica Hardj, PhD, prof. | chair person |
| 2. Vedran Slačanac, PhD, assistant prof. | supervisor |
| 3. Marko Jukić, PhD, assistant prof. | member |
| 4. Daliborka Koceva-Komlenić, PhD, assistant prof. | stand-in |

Defense date: July, 16, 2010.

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1.	KEMIJSKI SASTAV MLIJEKA	4
2.1.1.	Mliječna mast	4
2.1.2.	Laktoza.....	5
2.1.3.	Proteini	5
2.1.3.1	Kazein.....	6
2.1.3.2	Proteini sirutke	6
2.1.4.	Mineralne tvari.....	7
2.1.5.	Vitamini.....	7
2.2.	ENZIMATSKA KOAGULACIJA MLIJEKA.....	8
2.2.1.	Primarna faza	9
2.2.2.	Sekundarna faza	10
2.2.3.	Tercijarna faza.....	10
2.3.	PROIZVODNJA AUTOHTONIH TVRDIH SIREVA.....	15
2.3.1.	Sirenje mlijeka i obrada gruša	Error! Bookmark not defined.
2.3.2.	Oblikovanje i prešanje sira	Error! Bookmark not defined.
2.3.3.	Soljenje sira	11
2.3.4.	Zrenje sira.....	12
2.3.4.1.	Primarno zrenje sira	12
2.3.4.2.	Sekundarno zrenje sira	13
2.3.5.	Zaštita sireva i skladištenje sireva.....	13
2.4.	TEKSTURA SIRA.....	10
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1.	ZADATAK	18
3.2.	MATERIJAL I METODE	18
3.2.1.	Uzorci sira.....	18
3.2.2.	Određivanje sastava i fizikalno kemijskih svojstava.....	18
3.2.3.	Analiza boje sireva.....	19
3.2.4.	Određivanje svojstava teksture sira.....	19
3.2.4.1.	TPA (Texture profile analysis)	19
3.2.4.1.	Test proboda.....	21
3.2.5.	Statistička analiza	22
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	233
4.1.	SASTAV ANALIZIRANIH TVRDIH OVČJIH SIREVA.....	24
5.	ZAKLJUČCI	333
6.	LITERATURA	35

1. UVOD

Proizvodnja tvrdog sira je vrhunac mljekarske tehnike. Ovisno o odabranom proizvodnom procesu dobivaju se visoko cijenjeni proizvodi, različitog sastava i senzorskih osobina. U proizvodnji tvrdog sira uklanja se sirutka, dok se mliječna mast i mliječni proteini prevode u tvrdi, dugotrajni, nutritivno vrijedni proizvod. Bez obzira o kojem se tipu tvrdog sira radi, osnovni koraci u proizvodnji su standardni i vrlo malo se razlikuju. Moguće su varijacije u upotrijebljenoj mljekarskoj starter kulturi za zrenje, trajanju zrenja mlijeka i sira, aditivima, vrsti mlijeka i nekim drugim parametrima (Vedran Slačanac, 2008.).

Mediterranske zemlje imaju dugu tradiciju ovčarstva, proizvodnje i prerade ovčjeg mlijeka. U posljednjih desetak godina je zabilježen značajan porast proizvodnje i prerade ovčjeg mlijeka. U Hrvatskoj se najviše ovčjeg mlijeka proizvodi u priobalnim područjima (Pagu, Krku, Braču, Cresu, Istri i Dalmaciji) i u kontinentalnim županijama (Požeško-slavonska, Ličko-senjska, Virovitičko-podravska te Varaždinska) (Vukašinović i sur., 2008). Neke od najvažnijih pasmina ovaca koje se koriste za proizvodnju mlijeka u Hrvatskoj su paška, bračka, creska, travnička pramenka i razni križanci (Pandek i sur., 2005). Svježe ovčje mlijeko se konzumira vrlo rijetko, pa se većina proizvedenog ovčjeg mlijeka prerađuje u sir. Ovce se u Hrvatskoj uzgajaju uglavnom radi mesa, a samo oko 10-12% za proizvodnju mlijeka. U mlijeku istarskih te paških ovaca utvrđeni su najveći udjeli mliječne masti (8,12 te 7,81%) i bjelančevina (6,36 te 6,26%). Najpoznatiji ovčji sir je Paški sir. Zbog specifičnih klimatskih uvjeta na otoku Pagu, raznolike vegetacije ljekovitog i aromatičnog mediteranskog bilja, mlijeko, odnosno sir ima poseban okus i miris što je vrlo cijenjeno kod potrošača. Proizvedeno mlijeko prerađuje se u poznate i sve traženije autohtone sireve, koji su proizvedeni na tradicionalan način. Tradicionalni autohtoni sirevi predstavljaju vrijednu baštinu, a rezultat su empirijskih znanja koja su se prenosila sa generacije na generaciju (Antunac i sur.,2008.).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. KEMIJSKI SASTAV MLIJEKA

Za razliku od ostalih vrsta mlijeka, ovčje mlijeko ima puno veću energijsku vrijednost jer ima bitno veću količinu proteina i masti i oko dva puta veće globule masti. Zbog ovih karakteristika se najviše koristi u proizvodnji sira. Ovčje mlijeko, u usporedbi sa kravljim mlijekom, ima puno veću količinu proteina sirutke pa stoga ima i veću biološku vrijednost. Također ima veću količinu Ca, 2-10 puta više Fe, naročito pri kraju laktacije. Veća količina željeza je velika prednost u prehrani, ali zbog toga može imati jače izražene oksidativne promjene u mliječnoj masti. Ovčje mlijeko je bogatije nekim vitaminima (A, B₁, B₂, B₆, B₁₂, C) u usporedbi s kravljim mlijekom (Tratnik, 1998.).

Tablica 1 Prosječni sastav (%) kravljeg i ovčjeg mlijeka (Tratnik, 1998.).

VRSTA MLIJEKA	MLIJEČNA MAST	PROTEINI	LAKTOZA	PEPEO
Kravlje	30,8	25,7	37,8	5,7
Ovčje	38,6	31,2	25,1	5,1

2.1.1. Mliječna mast

Mliječna mast je najvarijabilniji sastojak ovčjeg mlijeka. Varijacije se ne odnose samo na ukupnu količinu masti, već i na sastav masnih kiselina (Pandek i sur. 2005).

Mliječna mast predstavlja kompleks različitih lipidnih tvari, a sastoji se uglavnom od triacilglicerola i male količine diacil- i monoacilglicerola (Tratnik, 1998.).

U ovčjem mlijeku najzastupljenije masne kiseline su C14, C16 i C18:1, u kombinaciji sa masnim kiselinama C4 i C6. Udio kratkolančanih triacilglicerola (C26-C36) u ovčjem mlijeku je 18%, dok je u kravljem mlijeku 11%. Ovčje mlijeko sadrži također i više srednjolančanih triacilglicerola, C38-C44, odnosno 33% dok kravlje mlijeko sadrži 25%. Udio nezasićenih triacilglicerola u ovčjem mlijeku nešto je niži u odnosu na kravlje, odnosno 51% u ovčjem mlijeku, a u kravljem 55% (Damjanović i sur. 2006.).

Druge komponente mliječne masti se nalaze u vrlo malim količinama i važni su pri utvrđivanju hranjive vrijednosti i senzorskih osobina mlijeka. To su vitamini topivi u mastima

(A, D, E i tragovi vitamina K), karotenoidni pigmenti koji utječu na žućkastu boju mliječne masti i tvari arome (aldehidi, ketoni, laktoni).

Mliječna mast u mlijeku se nalazi u obliku globula koje su obavijene adsorpcijskim slojem ili membranom koja stabilizira mliječnu mast u okolnoj sredini mlijeka (Tratnik, 1998).

Željena količina mliječne masti u siru se ostvaruje prilagođavanjem količine masti u mlijeku od kojeg se sir proizvodi. Zreli sirevi sadrže 30-50 % masti u suhoj tvari. Mliječna mast je uz bjelančevine najvažniji sastojak mlijeka i sira, zbog toga jer utječe na okus, aromu i konzistenciju, tijek zrenja i randman sira (Antunac i sur., 2008). Količina mliječne masti je značajna i u ekonomskom smislu, a posebice u proizvodnji maslaca i vrhnja. U nekim zemljama i kod nas se cijena mlijeka određuje prema masnim jedinicama (Tratnik, 1998.).

Produkti razgradnje mliječne masti mogu uzrokovati nepoželjna svojstva sira, odnosno mogu uzrokovati okus i miris užeglosti sira, što se može dogoditi u sekundarnim procesima zrenja ili tokom čuvanja sira u nepovoljnim uvjetima (Tratnik, 1998.).

2.1.2. Laktoza

Laktoza predstavlja disaharid ($C_{12}H_{22}O_{11}$) koji je sastavljen od β -D-galaktoze i α -D-glukoze. Udio laktoze se u ovčjem mlijeku je prosječno 4,5 – 4,8 %.

Laktoza poboljšava sposobnost adsorpcije kalcija i fosfora i pospješuje djelovanje probavnog sustava. U mlijeku utječe na osmotski tlak, točku leđišta, talište ili vrelište mlijeka.

Fermentacijska sposobnost laktoze se koristi u proizvodnji fermentiranih proizvoda i nekih sireva. Pri proizvodnji sireva, većina laktoze iz mlijeka prelazi u sirutku koja se odvaja od sira, a preostala količina laktoze se tijekom proizvodnje i zrenja sira razgradi do mliječne kiseline. Zbog toga neki zreli sirevi ne sadrže laktozu, pa se ti sirevi mogu primijeniti u prehrani osoba koje boluju od dijabetesa ili ne podnose laktozu (Tratnik, 1998.).

2.1.3. Proteini

Uz mliječnu mast, bjelančevine čine osnovni sastojak suhe tvari koje bitno utječu na kvalitetu mlijeka. Udio bjelančevina i masti u mlijeku i njihov omjer povezani su s tehnološkim osobinama mlijeka (najviše sa sposobnošću za sirenje) (Pandek i sur., 2005).

Sadržaj bjelančevina u ovčjem mlijeku je relativno stabilan kemijski parametar. Udio kazeina u ukupnim bjelančevinama je oko 75%, pa zbog toga ovčje mlijeko ubrajamo u kazeinska mlijeka (Prpić i sur., 2003).

Kazein i proteini sirutke su dva glavna tipa proteina u mlijeku, a nalaze se u omjeru 80 : 20 %. Proteini mlijeka su različitog kemijskih sastava i zbog toga se razlikuju i po svojstvima i stabilnosti, a naročito po načinu koagulacije. Kazeini se na različite načine lako mogu taložiti, uglavnom djelovanjem kiseline ili enzima i na taj način se izdvajaju iz mlijeka u proizvodnji sira. Proteini sirutke nisu osjetljivi na djelovanje kiselina i enzima, ali su osjetljivi na djelovanje topline te mogu denaturirati pri temperaturi iznad 80°C (Tratnik, 1998.).

Sir ima veliku količinu proteina, uglavnom kazeina. Količina proteina u siru je obrnuto proporcionalna količini mliječne masti. Konzumiranjem tradicionalno proizvedenih sireva mogu se zadovoljiti zahtjevi organizma za svim esencijalnim aminokiselinama, osim metionina i cisteina koji se nalaze u sastavu proteina sirutke. Zreliji sirevi su lakše probavljiviji jer biokemijski procesi zrenja imaju ulogu prethodne razgradnje proteina (Tratnik, 1998.).

2.1.3.1. Kazein

Kazein je količinski najzastupljeniji protein u mlijeku, a sastoji se od ovih glavnih frakcija : α_{S1} -, α_{S2} -, β -, γ - i κ -kazeina. Frakcije kazeina su vrlo reaktivne i podložne nizu međusobnih interakcija na osnovu čega su izvedene brojne teorije o strukturi „kazeinskog kompleksa“ koji je oblikovan u vrlo složene nakupine odnosno „micele“ kazeina globularnog oblika. Globule micela kazeina su spužvaste, rešetkaste strukture nepravilnog oblika.

Koagulacija kazeina se događa pri djelovanju kiseline odnosno pri pH 4,6 (pH vrijednost izoelektrične točke kazeina) ili pri djelovanju enzima (pripravaka za sirenje mlijeka), a primjenjuje se u proizvodnji fermentiranih proizvoda, sira i u proizvodnji kazeina (Tratnik, 1998.).

2.1.3.2. Proteini sirutke

Najveći dio ukupnih proteina sirutke zauzimaju β -laktoglobulini i α -laktalbumini. Ovi proteini su izrazito hidrofilni zbog čega su otporni na djelovanje kiselina i enzima, te zaostaju u otopini (sirutki) nakon koagulacije kazeina i odvajanje sirnog gruša. Proteini sirutke su

termolabilni, denaturacija započinje pri temperaturi iznad 60°C. prema strukturi, ovi proteini su kompaktni globularni proteini (Tratnik, 1998.).

2.1.4. Mineralne tvari

U mlijeku se nalazi oko 40 različitih mineralnih tvari, a prema udjelu se ubrajaju u makroelemente i mikroelemente.

Mikroelementi (Zn, Br, Ru, Se, Al, Fe, Bo, Cu, F, Sr, Mo i drugi) u mlijeku imaju fiziološku, biokemijsku i hranjivu važnost, a njihovo podrijetlo u mlijeku je uglavnom iz hrane.

Makroelementi (K, Ca, Na, Mg) se u mlijeku nalaze u obliku organskih i anorganskih soli, a manji dio u sastavu proteina i u adsorpcijskom sloju membrane masne globule te u enzimima i vitaminima u mlijeku.

Mineralne tvari u mlijeku se nalaze u međusobnom odnosu i obliku koji najbolje odgovara potrebama organizma. Količina ovih tvari u mlijeku se uglavnom izražava količinom pepela koji se određuje spaljivanjem mlijeka pri 550°C.

Količina kalcija u mlijeku utječe na veličinu micela kazeina i stabilnost proteina, brzinu koagulacije kazeina djelovanjem enzima, čvrstoću nastalog gruša i sposobnost spajanja masnih globula u mlijeku.

Sirevi s većom količinom mliječne masti imaju manju količinu Ca i P, no ipak sirevi se ubrajaju u namirnice s najbogatijim izvorom kalcija (100g tvrdog sira potpuno zadovoljava dnevnu potrebu za kalcijem, a 40-50% potrebu za fosforom) (Tratnik, 1998.).

2.1.5. Vitamini

Mlijeko sadrži gotovo sve poznate vitamine. Količina vitamina topivih u masti (A, D, E, K) ovisi o njihovom udjelu u hrani za krave i količini prisutne masti u mlijeku, dok količina vitamina topivih u vodi (B, C) potječe od mikroflore buraga koja ih sintetizira.

Mlijeko je bogato vitaminima B₂ i B₁₂, 1L mlijeka može zadovoljiti dnevnu potrebu ljudskog organizma za tim vitaminima. Vitamin C, askorbinska kiselina, se nalazi u mlijeku u malim količinama. To je termolabilan vitamin i osjetljiv je na svjetlost. Vitamin A se u mlijeku nalazi u obliku vitamina i provitamina-β-karotena. Otporan je na oksidaciju i povišene temperature,

ali ultraljubičaste zrake kataliziraju oksidativne promjene na vitaminu A. Vitamin D se u mlijeku nalazi uglavnom u obliku provitamina, stabilan je pri preradi, ali je mlijeko vrlo siromašno ovim vitaminom (Tratnik, 1998.).

Tablica 2 Sastav hranjivih tvari kravljeg i ovčjeg mlijeka (Tratnik, 1998.)

HRANJIVE TVARI	VRSTA MLIJEKA	
	kravlje	ovčje
Proteini (g/L)	32	57
Ugljikohidrati (g/L)	46	52
Kalcij (g/L)	1150	1820
Fosfor(mg/L)	515	440
Klor (mg/L)	970	820
Kalij (mg/L)	1400	280
Magnezij (mg/L)	96	180
Folna kiselina (mg/L)	60	50
Energija (kcal/L)	627	1020

2.2. ENZIMATSKA KOAGULACIJA MLIJEKA

Koagulacija mlijeka proteolitičkim enzimima je jedan od najstarijih postupaka u proizvodnji polutvrdih i tvrdih sireva, a najčešće se za to koristio pripravak himozina (enzim izoliran iz želuca mladih sisavaca). U novije vrijeme himozinski pripravci su zamijenjeni rekombinantnim himozinskim pripravcima kao što su Maxiren, Chimogen i Chy-Max. Himozinski pripravak (Renin) je ekstrakt probavnih enzima koji se sastoji od himozina i pepsina (kod nas se najčešće naziva „sirilo“) (Tratnik, 1998.).

Najveći utjecaj na grušanje mlijeka imaju: pH supstrata, temperatura, ionska jakost, koncentracija dodanog enzima i dr. Bržem oblikovanju i povećanju sinereze gruša pridonosi veća kiselost mlijeka, viša temperatura i dodani CaCl. Radi toga sirenje mlijeka se provodi pri temperaturi od oko 30°C uz dodatak propisane količine sirila koje će podsiriti mlijeko za 30 do 60 minuta. Prevelika količina sirila uzrokuje gorčinu sira i lošu strukturu gruša. Prevelika količina CaCl može uzrokovati slične pojave (maksimalna količina CaCl je 0,07%). Preniski pH ($\text{pH} \leq 5,8$) može uzrokovati rastresiti gruš, preniska temperatura uzrokuje mrvljenje gruša, a previsoke temperature ($>40^\circ\text{C}$) uzrokuju prečvrsti i gumasti gruš.

Proces koagulacije mlijeka pomoću enzima može se podijeliti u tri faze: primarnu, sekundarnu i tercijarnu (Tratnik, 1998.).

Na primarnu i sekundarnu fazu koagulacije mlijeka i reološke osobine gruša utječu mnogi faktori, a najznačajniji su: koncentracija kazeina, pH mlijeka, koncentracija enzima, koncentracija kalcijevih iona, temperatura koagulacije, kao i režim prethodne termičke obrade mlijeka. Na brzinu koagulacije mlijeka pod djelovanjem himozina u velikoj mjeri utječe vrsta i koncentracija iona. Pored kalcijevih iona, i drugi ioni imaju utjecaja na koagulaciju mlijeka kojem je dodan himozin. Od ostalih faktora, od posebnog značaja je kiselost mlijeka. Povećanje brzine enzimske faze koagulacije mlijeka sirilom postiže se sniženjem pH vrijednosti mlijeka, a pri pH 6.0 postiže se maksimum. Prethodni termički tretmani, koji izazivaju denaturaciju proteina, produžavaju vrijeme stvaranja gela i smanjuju brzinu njegovog očvršćavanja. Kao rezultat ovoga formira se finiji gel, kojeg karakterizira slabija sinereza i veća umreženost. Niske temperature utječu na različite fizikalno-kemijske, biokemijske i mikrobiološke promjene, koje imaju za posljedicu produženje vremena koagulacije pod djelovanjem sirila i manji randman sireva. Separiranje mliječne masti i homogenizacija također utječu na povećanje brzine koagulacije (Jovanović i sur., 2004).

2.2.1. Primarna faza

U ovoj fazi prilikom djelovanja proteinaza dolazi do cijepanja peptidne veze između fenilalanina i metionina u molekuli κ -kazeina koje se nalaze na 105. i 106. mjestu. Na površini micele nalazi se frakcija κ -kazein pa je zbog toga na udaru enzima. Kao rezultat hidrolize peptidne veze $\text{Phe}_{105}\text{-Met}_{106}$ je odvajanje peptidnog lanca iz molekule κ -kazeina između 106. i 169. aminokiselinog ostatka zbog čega se smanjuje elektrostatski potencijal micele

kazeina te se poništava sterički stabilizirajući sloj micela. Odvojeni hidrofilni C-terminalni dio peptidnog lanca vrlo često sadrži ugljikohidratne ostatke κ -kazeina pa se stoga naziva „glikomakropeptid“ (GMP), odnosno „makropeptid“ (MP). Nakon odvajanja hidrofilnog dijela κ -kazeina, odnosno GMP ili MP, hidrofobno N-terminalni dio kazeina postaje osjetljiv na dvovalentne katione, osobito na kalcij te je nazvan para- κ -kazein. Tokom koagulacije i oblikovanja gruš, nespecifična proteoliza kazeina nije od velike važnosti jer ne utječe na strukturu gruš mlijeka, ali postaje bitna u procesu zrenja (Tratnik, 1998.).

2.2.2. Sekundarna faza

GMP ili MP je bitan nositelj negativnog naboja, stoga njegovim odvajanjem od micela smanjuje se elektrostatski potencijal kazeina, pa sama površina micela kazeina postaje nešto hidrofobnija (para-kazein). Ovim je promijenjen odnos aktivnih sila (spajanja) i sila odbijanja između micela. Odcjepljenjem 80-90% hidrofilnog dijela κ -kazeina uz prisutnost kritične količine Ca^{2+} iona i pri temperaturi od 20°C dolazi do stvaranja uvjeta za početak agregacije micela. Zatim nastupa sekundarna, neenzimska faza koagulacije hidroliziranog kazeina. Prvo dolazi do agregacije micela manjeg promjera stvarajući nerazgranate lance. Djelovanjem enzima dolazi do destabilizacije većih micela. Micele manjeg promjera više doprinose čvrstoći gela (Tratnik, 1998.).

2.2.3. Tercijarna faza

Vrijeme grušanja, čvrstoća gela i stupanje sinereze s daljnjom proteolizom kazeina pripadaju u ovu fazu grušanja mlijeka, a velikim dijelom su posljedica prethodne primarne i sekundarne faze (Tratnik, 1998.).

2.3. PROIZVODNJA AUTOHTONIH TVRDIH OVČJIH SIREVA

Zajednička osobina većine autohtonih sireva je uporaba sirovog, nepasteriziranog mlijeka za sirenje. Mlijeko utječe na specifičnost (autohtonost) sireva najviše zbog bakterija mliječno kiselinske fermentacije, koje doprinose karakterističnom i prepoznatljivom okusu, mirisu i konzistenciji određenog sira (Prpić i sur., 2003).

Zbog visokog sadržaja suhe tvari, ovčje mlijeko se gotovo isključivo koristi za proizvodnju tvrdih mediteranskih sireva, iako se od njega mogu proizvoditi i fermentirani mliječni proizvodi (Garibović i sur., 2006). Prema definiciji, sir je svježi ili zreli proizvod dobiven grušanjem mlijeka uz izdvajanje sirutke. Proizvodnja sira obuhvaća glavne i specifične postupke. Glavni postupci se primjenjuju u proizvodnji svih tipova sira, a to su sirenje ili grušenje mlijeka, sušenje gruš i oblikovanje sirnog zrna. Specifični postupci su razni postupci obrade gruš prilagođeni određenoj vrsti sira. Ovako dobiveni svježi ili oblikovani sir se dalje podvrgava zrenju u zrionici ili u salamuri (Tratnik, 1998).

Autohtoni ovčji sirevi pripadaju skupini tvrdih i punomasnih sireva. Zreli ovčji sirevi su pikantna okusa i oštra mirisa po ovčjem mlijeku. Po značajkama vrlo su slični parmezanu. Od 100 L ovčjeg mlijeka se proizvede 15-17 kg sira (Tratnik, 1998).

2.3.1. Sirenje mlijeka i obrada gruš

Autohtoni tvrdi sirevi se proizvode od ovčjeg mlijeka koje se pri temperaturi od 28-30°C podsiri prirodnim sirilom. Pri takvim uvjetima sirenje traje 30-45 minuta. Nakon grušanja, dobiveni gruš se drobi rukom tako da se 2-3 puta rasiječe te „tuče“ drvenim pršljenom uz intenzivno miješanje oko 15 minuta dok ne poprimi izgled gustog mlijeka. Kada se gruševina istaloži na dno kotla prikuplja se rukama, stišće i oblikuje u grudu. Ova tradicionalna obrada gruš „na ruke“ zamijenjena je uporabom limenog kalupa (Tratnik, 1998.).

2.3.2. Oblikovanje i prešanje sira

Tako dobivena sirna gruda izreže se na 2-3 komada i zatim komad po komad stavlja u, rijetkom krpom prekriveni, drveni kalup („lub“) i potom se tlači rukama. Zatim se kalup prekrije drvenim poklopcem i optereti kamenom, teškim oko 20 kg, do sljedećeg dana (Tratnik, 1998.).

2.3.3. Soljenje sira

Sir se vadi iz kalupa i trlja suhom solju, a potom se ponovo stavlja natrag u kalup i nakon 24 sata ponovo soli. Veće komade sira je potrebno soliti i tri puta (Tratnik, 1998.).

2.3.4. Zrenje sira

Sir zrije tako da se složi na dasku koja visi iznad ognjišta te se svaki dan okreće i povremeno opere u morskoj vodi. Sirevi se brišu slanom vodom kako bi se spriječio rast plijesni. Vrijeme potrebno za zrenje sira za rezanje je 2-6 mjeseci nakon čega se premazuje talogom od maslinova ulja. Zrenje sira za ribanje traje nešto duže, a ponekad se malo i prodimi.

Sir koji je pravljen „na ruke“ nije punomasan pa je zbog toga nakon zrenja od godine dana vrlo suh što je poželjno kod sira za ribanje. Sir nakon zrenja gubi i do 25% od prvobitne mase.

Pod zrenjem sira se podrazumijeva odvijanje raznih biokemijskih, kemijskih i fizikalno-kemijskih promjena u sirnoj masi. Zrenjem se postižu karakteristična senzorska svojstva pojedinog sira. To je proces sazrijevanja sirne mase u zreli sir.

Prisutna sol u siru i povoljan pH (5,1-5,3) omogućuju kemijske i fizikalne reakcije na proteinima (bubrenje proteina). Tijesto sira postepeno postaje gipko i plastično, a tijekom daljnjeg sazrijevanja sirne mase nastavljaju se biokemijski procesi. Pod sazrijevanjem sirne mase nakon završne obrade u definiranim uvjetima podrazumijeva se glavno zrenje sira u zrionici.

Biokemijski procesi se uglavnom odnose na glikolizu, proteolizu i lipolizu. Ovi procesi uvjetuju promjenu temeljne strukture sira i odgovorne su za osnovnu aromu sira. Biokemijski procesi u siru se mogu razvrstati u primarno i sekundarno zrenje (Tratnik, 1998.).

2.3.4.1. Primarno zrenje sira

Ovdje se ubrajaju biokemijski procesi koji se odvijaju pri zrenju tvrdih i polutvrdih sireva. Kod tvrdih sireva procesi zrenja započinju pod utjecajem izlučenih enzima i endogenih enzima bakterija mliječne kiseline. Izuzev razgradnje laktoze, pod utjecajem mliječne kiseline, soli (NaCl) i proteolitičkih enzima, najveće promjene se događaju na proteinima. Razgradnja masti tokom primarnog zrenja se zbiva u vrlo malom opsegu, a uglavnom je nepoželjna. U tvrdim sirevima lipoliza većinom uzrokuje užegnutost (Tratnik, 1998.).

2.3.4.2. Sekundarno zrenje sira

Odvija se u sirevima koji imaju veći udio vode i veću kiselost, uglavnom pod utjecajem rasta i aktivnosti mikroflora jačih proteolita i lipolita. Procesi sazrijevanja sireva sa sekundarnim zrenjem počinju se odvijati od površine prema unutrašnjosti sira (proteoliza i lipoliza).

Općenito, zrenje mladog sira se odvija u posebnim prostorijama koje moraju imati povoljnu klimu, odnosno uvjete (temperaturu, relativnu vlažnost i protok zraka). Tvrdi sirevi zriju pri višim temperaturama i nešto dulje za razliku od mekših sireva. Trajanje zrenja ovisi o vrsti sira, njegovom sastavu, svojstvima mase prije zrenja i veličini sira.

Polutvrde i tvrde sireve je na početku zrenja, točnije prva dva tjedna kada sirevi otpuštaju više vode, potrebno češće okretati i brisati, svaka 2-3 dana. Od velike važnosti je osigurati ravnomjerno i pravilno zrenje i dosušivanje sira (Tratnik, 1998.).

Tablica 3 Prosječni kemijski sastav Paškog sira (Tratnik, 1998.)

VODA	MAST	PROTEINI	PEPEO	SOL	Ca	P
24,43	32,72	33,43	5,92	2,17	1,17	0,75
±1,04	±1,13	±1,24	±0,20	±0,13	±0,13	±0,03

2.3.5. ZAŠTITA SIREVA I SKLADIŠTENJE SIREVA

Tvrđi sirevi se mogu nakon duljeg zrenja premazati uljem kako bi se spriječilo veće isušivanje sira tj. gubitak mase.

Tvrđi sir se može skladištiti duže vrijeme (6-9 mjeseci) pri nižim temperaturama (5-15°C). Relativna vlažnost zraka skladišnog prostora mora biti prilagođena vrsti sira kako bi se izbjeglo isušivanje ili stvaranje plijesni (oko 80%) (Tratnik, 1998.).

Tablica 4 Vrste autohtonih ovčjih sireva koji se danas proizvode u Hrvatskoj (Tratnik, 1998., Prpić i sur., 2003., Matutinović i sur., 2007., Kirin i sur., 2003.)

VRSTA SIRA	KARAKTERISTIKE
Paški sir	Tvrđi, punomasni sir, pikantna okusa i oštra mirisa po ovčjem mlijeku.
Krčki sir	Tvrđi, punomasni sir, ugodnog mirisa tipičan za ovčje sireve, dok je okus sira umjereno kiseo.
Lećevački sir	Tvrđi, punomasni sir. Miris sira je izražen i karakterističan za ovčje sireve, okus je umjereno pikantan
Tarski	Tvrđi, punomasni sir.

Tablica 5 Tehnološki parametri hrvatskih autohtonih sireva (Matutinović i sur, 2007)

Sirevi /Parametri	Paški	Krčki	Lećevečki	Tarski
Vrsta mlijeka	ovčje	ovčje	ovčje/kravlje	ovčje
Tipizacija mlijeka (% masti)	punomasno	7,81	4,69	6,15
Temperatura sirenja [°C]	32-33	32-35	30-32	31
Vrijeme sirenja [min]	45-60	20-45	30-40	30
Prešanje sira [h]	2	24	2	12-14
Veličina sira (visina/promjer) [cm]	7-8/18-22	6/13-16	7-8/18	6-8/16-18
Vrijeme soljenja sira [h]	48	12	24	48
Vrijeme zrenja sira [dana]	100	60	75-90	60-70

2.4. TEKSTURA SIRA

Svojstvo teksture, kao odlučujući faktor identiteta i kvalitete sira, utječe i na njegova mehanička svojstva odnosno rezanje, rastezanje, miješanje i svojstvo topljenja. Tekstura sira rezultat je kombinacije velikog broja faktora i ovisi o vrsti sira, emulgirajućim solima, vodi, temperaturi, agitaciji, trajanju obrade, dodatku mliječnih ili ne mliječnih sastojaka i slično.

Uvjeti čuvanja također imaju veliki utjecaj na teksturu sira, koja je odlučujući faktor izgleda i prihvatljivosti sira.

Jedan od najvažnijih učinaka na teksturu sireva ima pH vrijednost zbog utjecaja na kazein. Još jedan važan faktor je omjer neoštećenog kazeina i vlage. Kompleksna struktura sira prouzrokuje različitosti u teksturi, čak i unutar iste vrste sir (Karlović i sur.,2009).

Smanjivanjem sadržaja masti u tvrdim sirevima ne utječemo samo na okus sira već i na njegovu strukturu. Dobro je poznato da je tekstura sireva sa smanjenim udjelom masnoće čvršća i više elastična nego kod punomasnih sireva. Kod punomasnih sireva je karakteristično da su globule masti različitih veličina i oblika raspršene u proteinskom matriksu. Sirevi sa smanjenim udjelom masti imaju manje globule masti. Posljedica velike količine proteina kod niskomasnih sireva je u tome da sir ima čvrstu i gumastu strukturu.

Količina vode, soli i kalcija u siru može mijenjati utjecaj pH na teksturu sira. Utemeljeno je da su sirevi sa velikim sadržajem vlage , pri danom pH i količinom soli , manje čvrsti nego sirevi sa manjim udjelom vlage. Čak i male razlike u sadržaju vode imaju veliki utjecaj na teksturu sira.

Visoki udio masti i vode narušava proteinsku strukturu. Povećanjem sadržaja masti i vode dobivamo gladi i mekši sir, a povećanjem sadržaja kazeina dobivamo na čvrstoći sira. Sirevi koji imaju više nezasićenih masnih kiselina imaju mekšu teksturu (Gunasekaran, Mehmet Ak, 2003.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj rada bio je analizirati svojstva teksture tvrdih ovčjih sireva na hrvatskom tržištu, te utvrditi utjecaj sastava i fizikalno kemijskih svojstava na teksturu sireva. U tu svrhu određivani su:

Sastav sireva (suha tvar, udio mliječne masti, udio proteina, udio vode, udio NaCl)

- pH vrijednost analiziranih sireva
- aktivitet vode u analiziranim sirevima
- boja analiziranih sireva
- svojstva teksture (čvrstoća, adhezivnost, elastičnost, kohezivnost, otpor žvakanju, žilavost)

Na osnovi dobivenih rezultata cilj je usporediti teksture ovčjih tvrdih sireva na hrvatskom tržištu, te utvrditi korelacije određenih parametara svojstava teksture s fizikalno kemijskim svojstvima sireva.

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Uzorci sira

Uzeto je 8 vrsta uzoraka tvrdih ovčjih sireva s hrvatskog tržišta, od toga 6 autohtonih hrvatskih ovčjih tvrdih sireva, 1 vrsta talijanskog ovčjeg tvrdog sira i 1 vrsta španjolskog tvrdog ovčjeg sira. Uzorci sira kodirani su prema sljedećem principu:

A1, A2, A3, A4, A5, A6 – za autohtone hrvatske vrste tvrdih ovčjih sireva

B1 – za talijansku vrstu tvrdog ovčjeg sira

C1 – za španjolsku vrstu tvrdog ovčjeg sira

3.2.2. Određivanje sastava i fizikalno kemijskih svojstava sira

Sastav sireva određivan je prema metodi predloženoj od Webb i sur. (1974), a koja je danas uobičajena za određivanje sastava polu tvrdih i tvrdih sireve. Uzorci sira rezani su na male kockice (cca 1x1 cm) te homogenizirani u mikseru. Sastav sireva određivan je uređajem FoodScan Analyser (Foss, Švedska). Mjerno tijelo uređaja napuni se do vrha sa 100 – 150 g

sira i umetne u posebnu komoru za uzorke. Komora se nakon toga zatvara i pokrene mjerenje. U sirevima je određivan udio vode, proteina, mliječne masti i NaCl.

pH vrijednost ispitivanih sireva određivana je pH metrom (MA 235, pH/Ion Analyzer, METTLER TOLEDO), prema službenoj metodi AOAC 962.19. Sirevi su usitnjeni i homogenizirani mikserom. 10 g sira razrijeđeno je u 100 ml destilirane vode, homogenizirano na magnetnoj miješalici te je potom određena pH vrijednost.

Aktivitet vode (a_w) određen je uređajem Rotronic Hygrolab 3 (Rotronic AG, Bassersdorf, Switzerland). Sir je narezan na kockice, usitnjen mikserom, a a_w je određen pri sobnoj temperaturi.

Sva mjerenja rađena su u 4 ponavljanja.

3.2.3. Analiza boje sireva

Mjerenje boje provedeno je pomoću uređaja Hunter-Lab Mini ScanXE (A60-1010-615 Model Colorimeter, Hunter-Lab, Reston, VA, USA). Određivana su tri parametra boje: L , a i b . Prije svakog mjerenja instrument je standardiziran s bijelom i crnom keramičkom pločom ($L^*_0 = 93.01$, $a^*_0 = -1.11$ i $b^*_0 = 1.30$). Hunter-ove L , a i b vrijednosti podudaraju se sa sljedećim rasponima boja:

a^* - zeleno ($-a^*$) ili crveno ($+a^*$)

b^* - plavo ($-b^*$) ili žuto ($+b^*$)

L^* - svjetlo ($L^* = 100$) ili tamno ($L^* = 0$)

Određivanja svojstava boje rađeno je na sobnoj temperaturi ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Sva mjerenja rađena su u 4 ponavljanja.

3.2.4. Određivanje svojstava teksture sireva

3.2.4.1. TPA (Texture Profile Analysis) analiza teksture sireva

Razvijene su metode koje simuliraju žvakanje, tzv. analiza teksturalnog profila (engl. *Texture Profile Analysis*, TPA) ili metoda dvostrukog zagrizu. Ova metoda ima dobru korelaciju sa senzorskim podacima, a obuhvaća primjenjivanje dva kompresijska ciklusa na hranu na taj način da se simulira početna faza žvakanja (Muir i sur., 1997; Drake i sur., 1999).

Da bi se simulirao dvostruki zagriz, odnosno žvakanje, uzorak se stavlja na bazu analizatora teksture i podvrgava dvostrukoj kompresiji (uz određeno zadržavanje kompresijske sonde između dva ciklusa), a računalni program zapisuje krivulju promjene sile potrebne za kompresiju uzorka u vremenu podešenom prije eksperimenta. Iz dobivenih rezultata očitavaju se određeni parametri koji uglavnom vrlo dobro koreliraju sa senzorskim ispitivanjima uzorka. Tipični primarni parametri u ispitivanju teksture kruha su čvrstoća, kohezivnost, elastičnost i tzv. odgođena elastičnost, a i iz njih se dalje izračunavaju sekundarni parametri kao što je npr. otpor žvakanju (Foegeding i sur., 2003).

Za određivanje teksturalnog profila sira uzoraka koristio se uređaj TA.XT2i Plus (SMS Stable Micro Systems Texture Analyzer, Surrey, England), opremljen cilindričnim probnim tijelom P/20. Dobiveni podaci su analizirani s Texture Exponent 32 softverom (verzija 3.0.5.0.). Sirevi su rezani na kockice 15x15 mm, te kao takvi postavljani na mjernu plohu instrumenta. Mjerenja su obavljena pri sobnoj temperaturi. ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Uzorci se podvrgavaju dvostrukoj kompresiji cilindričnim nastavkom TA-25, 50 mm diametra, prema sljedećim parametrima:

kalibracija visine: 25 mm

brzina prije mjerenja: 0.4 mm/s

brzina mjerenja: 0.4 mm/s

brzina nakon mjerenja: 0.4 mm/s

kompresija 80%

vrijeme zadržavanja između dvije kompresije: 5 s

Računalni program zapisuje krivulju promjene sile potrebne za kompresiju uzorka u određenom vremenu prema parametrima podešenim prije eksperimenta (slika 3.1).

Iz dobivenih rezultata mogu se očitati.

Čvrstoća (hardness) – visina prvog pika izražena u jedinicama sile (N) ili mase (g),

Kohezivnost (cohesiveness) – predstavlja snagu unutrašnjih veza materijala potrebnih da zadrže uzorak koherentnim pri deformaciji, a definirana je omjerom površina ispod drugog i prvog pika ($\text{Površina 2AiB/Površina 1AiB}$),

Elastičnost (resilience) – predstavlja tzv. trenutnu elastičnost, odnosno mjeru oporavka uzorka od deformacije pri prvoj kompresiji, a definirana je omjerom površine ispod krivulje tijekom prve dekompresije i površine ispod krivulje tijekom prve kompresije ($\text{Površina 1B/Površina 1A}$),

Odgodena elastičnost (springiness) – omjer visina uzorka do koje se on vraća tijekom vremena koje prođe između kraja prve kompresije i početka druge kompresije i početne visine uzorka

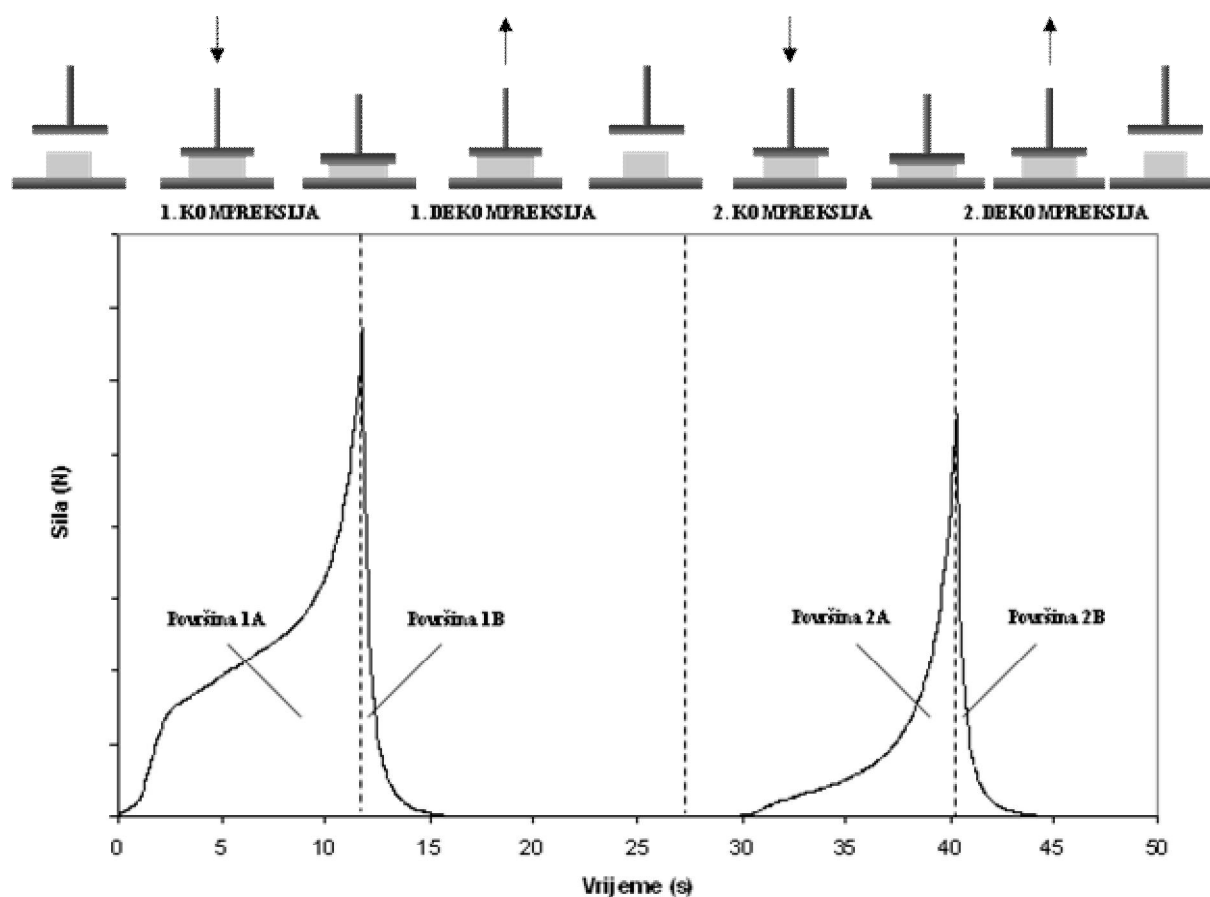
Otpor žvakanju (chewiness) – predstavlja energiju koju je potrebno utrošiti za žvakanje uzorka, odnosno otpor uzorka žvakanju, a izračunava se kao umnožak čvrstoće, kohezivnosti i odgođene elastičnosti i izražava u jedinicama sile (N) ili mase (g)

3.2.4.2. Test proboda (Puncture test)

Test proboda sira također je obavljen uređajem TA.XT2i Plus (SMS Stable Micro Systems Texture Analyzer, Surrey, England). Za probod je korištena igla TT-43, diametra 0.64 cm. Brzina proboda je bila 2.5 cm/min, i u silaznom i u uzlaznom toku. Ovim testom mjere se dva osnovna parametra:

Sila proboda u tijesto sira (g)

Sila proboda kore sira (g) (Muir i sur., 1997)



Slika 3.1 Krivulja ispitivanja teksturalnog profila metodom dvostruke kompresije

3.2.5. Statistička analiza

Dobiveni rezultati statistički su analizirani primjenom descriptivne analize (Descriptive statistic). Međusobno su podaci uspoređeni primjenom analize varijance (ANOVA) i Fisher-ovim testom najmanjih značajnih razlika (Least Significance Differences, LSD) na nivou značajnosti $p \leq 0.05$. Izračunate su korelacijske matrice između fizikalno kemijskih svojstava sira i njihovih teksturalnih osobina. Cjelokupna statistička analiza rađena je u programu Statistica ver. 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. SASTAV ANALIZIRANIH TVRDIH OVČJIH SIREVA

Tablica 6 Udio vode, proteina, mliječne masti i NaCl u uzorcima tvrdih ovčjih sireva
(%, g/100 g)

Uzorak	Voda*	Mliječna mast*	Proteini*	NaCl*
A1	37.58±1.2	32.01±0.05	42.08±0.5	1.80±0.2
A2	36.01±2.5	31.98±1.35	45.76±0.7	2.75±0.2
A3	38.26±0.7	31.14±0.11	47.89±1.2	1.65±0.4
A4	31.15±1.3	32.56±0.49	47.70±0.8	1.75±0.2
A5	38.27±1.1	28.66±2.26	40.32±1.4	2.81±0.7
A6	33.21±3.6	30.80±0.75	47.30±1.8	1.56±0.3
B1	33.55±1.8	33.50±2.66	41.41±0.6	2.12±0.5
C1	37.53±0.7	28.21±1.05	42.25±0.5	1.61±0.1

* - srednja vrijednost ± SD

A1, A2, A3, A4, A5, A6, B1, B2 – kodirani nazivi za sireve

Tablica 7 Aktivitet vode (a_w) i pH vrijednost sireva*

Uzorak	a_w	pH
A1	0.906±0.06	5.40±0.05
A2	0.895±0.11	5.45±0.2
A3	0.903±0.10	5.55±0.05
A4	0.858±0.08	5.60±0.13
A5	0.931±0.08	5.60±0.09
A6	0.908±0.06	5.55±0.15
B1	0.915±0.07	5.65±0.15
C1	0.898±0.12	5.50±0.10

* - srednja vrijednost ± SD

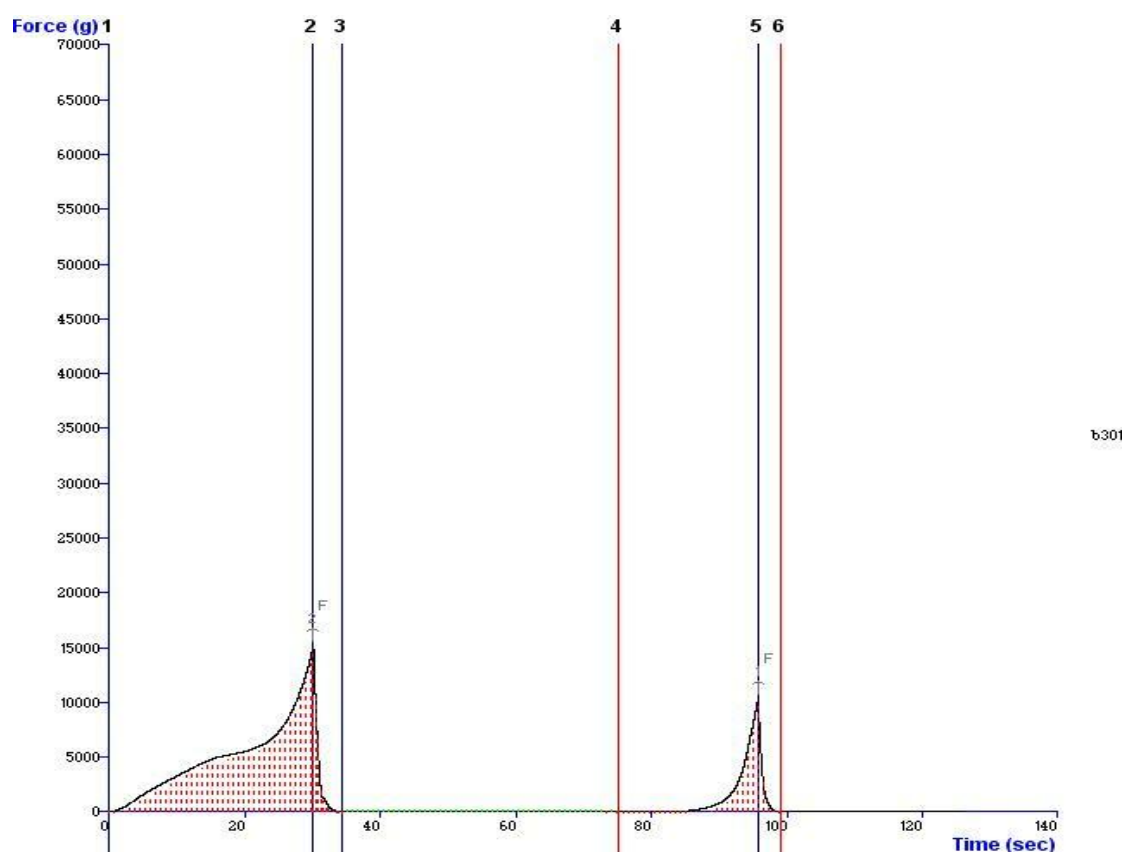
A1, A2, A3, A4, A5, A6, B1, B2 – kodirani nazivi za sireve

Tablica 8 Izmjerene vrijednosti parametara boje analiziranih tvrdih ovčjih sireva

Uzorak	L*	a*	b*
A1	78.14	-0.48	20.75
A2	77.93	-1.51	24.86
A3	77.25	-1.25	25.52
A4	81.86	4.38	26.04
A5	75.65	-2.37	18.71
A6	72.96	-1.57	20.21
B1	74.29	-1.63	24.65
C1	78.72	2.22	25.50

A1, A2, A3, A4, A5, A6, B1, B2 – kodirani nazivi za sireve

L* (0= tamno; 100 = potpuno svijetlo), a* (+ crveno, - zeleno), b* (+ žuto, - plavo)



Slika 4.1. Prikaz TPA krivulje za tvrdi ovčji sir

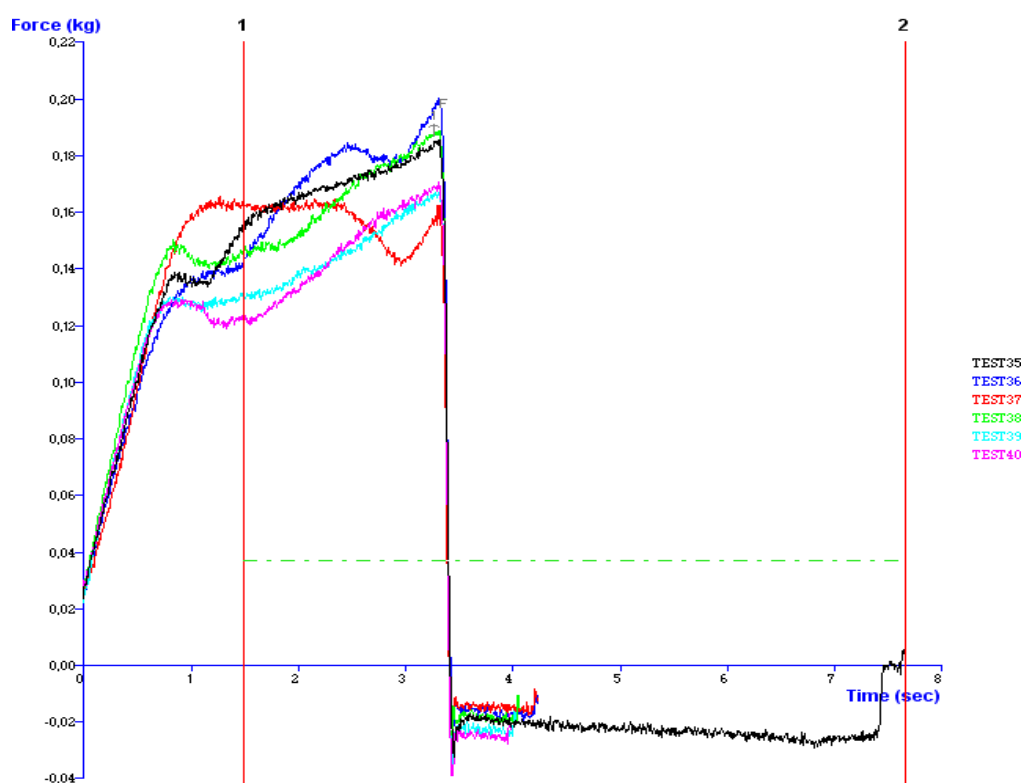
Tablica 9 Rezultati analize profila teksture tvrdih ovčjih sireva

Uzorak	Čvrstoća*	Kohezivnost**	Elastičnost**	Odgođena elastičnost**	Otpor žvakanju**
A1	13204.073	0.587	0.08	0.566	974.979
A2	12683.214	0.584	0.08	0.472	360.061
A3	14302.093	0.531	0.053	0.610	607.625
A4	13693.157	0.556	0.059	0.560	553.192
A5	12582.805	0.572	0.074	0.596	416.793
A6	12796.97	0.598	0.061	0.692	312.350
B1	13434.779	0.590	0.042	0.460	299.839
C1	14517.460	0.606	0.071	0.874	1207.804

* - g/s

** - izvedene veličine; g/s

A1, A2, A3, A4, A5, A6, B1, B2 – kodirani nazivi za sireve



Slika 4.1. Prikaz krivulje testa proboda za tvrdi ovčji sir

Tablica 10 Rezultati analize testa proboda ("Puncture" test) tvrdih ovčjih sireva

Uzorak	Sila prodiranja (kg/s)	Sila proboda kore (kg/s)
A1	420.068 ^a	161.494 ^c
A2	237.011 ^c	97.369 ^e
A3	320.389 ^b	211.706 ^a
A4	323.467 ^b	180.646 ^b
A5	156.786 ^d	96.578 ^e
A6	199.948 ^{cd}	141.311 ^d
B1	420.068 ^a	186.453 ^{ab}
C1	425.408 ^a	156.453 ^c

A1, A2, A3, A4, A5, A6, B1, B2 – kodirani nazivi za sireve

* - vrijednosti u istom stupcu obilježene istim slovom statistički se ne razlikuju na nivou značajnost $p \leq 0.05$

Tablica 11 Korelacija parametara teksture s udjelom proteina i masti u siru

Uzorak	r_1^*	r_2^*
Čvrstoća	0.17	-0.14
Kohezivnost	-0.28	-0.49
Elastičnost	-0.23	-0.43
Odgodena elastičnost	-0.03	-0.79
Otpor žvakanju	-0.25	-0.44

* - r_1 = koeficijent korelacije za udio proteina

** - r_2 = koeficijent korelacije za udio masti

Statistički značajno na nivou značajnosti $P \leq 0.05$

Vrijednosti za korelaciju koje su označene podebljanim brojevima su statistički značajne.

Tablica 12 Korelacijska matrica TPA parametara

	Čvrstoća	Kohezivnost	Elastičnost	Odg. elastičnost	Otpor žvakanju
Čvrstoća	1.00	0.12	-0.36	0.51	0.64
Kohezivnost	0.12	1.00	0.83	0.32	0.69
Elastičnost	-0.36	0.83	1.00	0.17	0.39
Odg. elastičnost	0,51	0.32	0.17	1.00	0.66
Otpor žvakanju	0.64	0,69	0.39	0.66	1.00

Statistički značajno na nivou značajnosti $P \leq 0.05$

Vrijednosti za korelaciju koje su označene podebljanim brojevima su statistički značajne.

Tablica 13 Korelacija vrijednosti parametara TPA analize s rezultatima testa prodora kroz tijesto sira ("Puncture" test)

TPA parametar	Test proboda
Čvrstoća	0.68
Kohezivnost	0.14
Elastičnost	-0.23
Odgodena elastičnost	0.10
Otpor žvakanju	0.63

Statistički značajno na nivou značajnosti $P \leq 0.05$

Vrijednosti za korelaciju koje su označene podebljanim brojevima su statistički značajne.

Uz okus i miris, tekstura predstavlja najvažniji parametar kakvoće sira, bilo da se radi o tvrdom, polu tvrdom, mekom ili siru za mazanje (Marshall, 1990). Stoga se vrste sira često dijele prema "tvrdoći", na osnovu koje se može procijeniti postupak proizvodnje i vrijeme trajanja zrenja sira. Unutar pojedine vrste, tekstura sira je jedan od kritičnih senzorskih činioca na osnovu koje konzumenti pojedini sir odabiru i preferiraju (Tamime & Marshall, 1997). Tvrdi ovčji sirevi su sirevi dugog zrenja, bogatog i aromatičnog okusa i mirisa, niskog udjela vode a visokog udjela proteina i mliječne masti. Sastav ovčjih sireva koji su analizirani

u ovom radu prikazan je u Tablici 4.1. Iz podataka u Tablici 4.1. vidljivo je da niti u jednom ispitivanom siru udio vode nije prelazio 40 %. Vrlo male varijacije između sireva zabilježene su također za udio mliječne masti. Udio mliječne masti nije se statistički značajno razlikovao niti u jednoj od 8 vrsta ispitivanih sireva, a varijacija je bila $\pm 3.2\%$. Nešto veće razlike zabilježene su za udio proteina u sirevima, gdje su sirevi A3, A4 i A6 imali statistički značajno veći udio proteina. Na osnovi udjela vode (suhe tvari) u siru može se ocijeniti i stadij (trajanje) zrenja, jer tijekom dugotrajnog zrenja voda migrira iz sira u okolinu zrone i sir kalira (Tratnik, 1998). Iz podataka u Tablici 4.1 može se zaključiti da su svih osam ispitivanih vrsta sireva bili približno jednakog stadija zrenja, jer se udio vlage među njima nije statistički razlikovao. Sličan zaključak može se izvesti i iz rezultata za aktivitet vode (a_w) prikazanih u Tablici 4.2. Aktivitet vode parametar je koji se redovito određuju tijekom zrenja sira, jer o njemu direktno ovisi i aktivnost mliječno kiselih bakterija u starter kulturi. S padom a_w tijekom dugotrajnog zrenja sira opada aktivnost starter kulture i biokemijski procesi u siru odvijaju se osjetno polaganije (Everett, 2007). Rezultati za a_w analiziranih sireva statistički se ne razlikuju, a preračunato na udio vode, sugeriraju niži udio vode u sirevima i do 10% nego što su to pokazale vrijednosti izmjerene FoodScan-om (25-26 % vode u masenim udjelima).

Izmjerene pH vrijednosti prikazane u Tablici 4.2 u rasponu su 5.40 – 5.70, a od ostalih sireva statistički se na nivou značajnosti $p \leq 0.05$ od ostalih razlikuju hrvatski tvrdi ovčji sir A1 i talijanski tvrdi ovčji sir B1. Ipak, sve izmjerene pH vrijednosti u rangu su uobičajenih za tvrde sireve (Lucey & Fox, 1993).

Boja je također važno senzorsko svojstvo sira. Posebno se cijene sirevi kojima nije dodana nikakva boja tijekom proizvodnog procesa, nego je njihova boja produkt biokemijskih procesa i pretvorbi tijekom zrenja. Sirevi dugotrajnog zrenja trebaju se odlikovati jednoličnom žutom (žućkastom) bojom po cijeloj površini svoga presjeka (Lawrence i sur., 1987). Rezultati analize boje sireva rađene u ovom radu prikazani su u Tablici 4.3. Iz rezultata za L^* vrijednost vidljivo je da su svi sirevi u svjetlijem dijelu spektra, što je sasvim logično. Statistički se od ostalih razlikovao A4 sir, koji je bio nešto svjetliji. A4 sir također je od ostalih imao znatno izraženiju crvenu nijansu boje, što se vidi na osnovi odnosa vrijednosti za a^* parametar. Kao što je i normalno, svi analizirani sirevi imali su osjetno izraženu žutu nijansu, pa su i sve izmjerene vrijednosti za b^* parametar bile preko +20. Statistički, najmanje izraženu žutu nijansu boje imali su uzorci sireva A1 i A6, a najviše izraženu žutu nijansu imao

je sir A4. Na osnovi ukupne analize boje sireva može se zaključiti da se sir A4 po boji statistički značajno razlikovao od ostalih sireva.

Ukupna analiza profila teksture sireva daje nam detaljan uvid u osnovne parametre teksture sira, jednostavnija je i preciznija od senzorskih analiza, metode se lako standardiziraju, a rezultati su lakše usporedljiviji (Marshall, 1990). Čvrstoća je važan parametar, jer direktno ukazuje na stadij zrenja sira. Iz podataka za čvrstoću prikazanim u tablici 4.4, vidljivo je da se tvrdi hrvatski ovčji sirevi, kao i dva strana sira međusobno razlikuju u čvrstoći. Najtvrdi je bio šanjolski sir C1, zatim hrvatski tvrdi ovčji sir A3, a statistički su manju čvrstoću imali sirevi A2, A5 i A6. Sir C1 imao je i najveću kohezivnost, što znači da je najbolje održao koherentnost tijekom deformacije. Međutim, iako su uzorci sireva A1 i A2 imali osjetno manju čvrstoću, vrijednosti kohezivnosti bile su im izuzetno visoke. To dokazuje kompleksnost teksture sira, koja se ne može ocijeniti iz jednog ili dva parametra, nego je potrebna dublja analiza ocjene mnogih svojstava koje utječu na kakvoću sira (Drake i sur., 1999). Vrijednosti za elastičnost i odgođenu elastičnost također su varirale u odnosu na čvrstoću i kohezivnost, ali i međusobno. Sirevi s manjom čvrstoćom teksture imali su visoke vrijednosti elastičnosti i odgođene elastičnosti (A1, A2, A5 i A6), ali se to može reći i za sireve koji su imali visoku čvrstoću i kohezivnost (C1 i A3). To znači da su određeni uzorci sireva unatoč nešto manjoj čvrstoći i kohezivnosti spremni oporaviti teksturu (vratiti je što bliže prvobitnom stanju prije kompresije) nakon dvije uzastopne deformacije. Vrijednosti za otpor žvakanja također su se samo djelomično poklapali s vrijednostima za čvrstoću i kohezivnost. I dalje, najveća vrijednost za otpor žvakanja izmjerena je za uzorak C1, ali vrijednost za otpor žvakanju uzorka A1 bila je statistički značajno veća nego za uzorke sira A3, iako je sir A1 imao osjetno manju čvrstoću i kohezivnost. Kako otpor žvakanju predstavlja energiju potrebnu za žvakanje uzorka, odnosno otpor žvakanju, očigledno je da postoje znatne razlike u građama proteinsko-masnih kompleksa (jer se po sastavu ti sirevi nisu značajno razlikovali), to jest do različitih postupaka tijekom proizvodnje i zrenja, čime se to može uvjetovati.

Rezultati analize proboda sira sugeriraju otpor prodiranju igle u tijesto sira, kao i otpor kore probodu iglom. Rezultati za test proboda prikazani su u Tablici 4.5. Statistički najveći otpor prodiranju u tijesto sira imali su sirevi C1, B1 i A1 (a), Nešto niži sirevi A3 i A4 (b), zatim sir A2 (c), te konačno sirevi A6 (cd) i A5. Ako se ovi rezultati usporede s rezultatima TPA testa za čvrstoću i kohezivnost prikazanim u Tablici 4.4, vidljiva je određena korelacija, ali rezultati

statističke analize prikazani u Tablici 4.8 pokazuju da ta korelacija nije bila statistički značajna.

Prema rezultatima za otpor pri probodu kore, najveću tvrdoću (čvrstoću) kore imao je tvrdi ovčji sir A1, a najmanju tvrdoću kore imali su sirevi A2 i A5. Ovi rezultati ukazuju i na debljinu kore pojedinih sireva, jer prolaskom igle kroz presjek kore raste i otpor probodu.

Rezultati statističke analize podataka mjerenja pokazuju da nije bilo značajnijih korelacija između sastava sira i mjerenih TPA parametara, osim između odgođene elastičnosti i udjela masti u siru (Tablica 4.6), što je biokemijski vrlo teško povezati, iako kompleksi mast-protein u siru mogu utjecati na neka svojstva teksture (Michalski i sur., 2003).

Jedina statistički korelacija između TPA parametara bila je ona između čvrstoće i kohezivnosti (Tablica 4.7). Relativno visoke vrijednosti koeficijenata korelacije su između čvrstoće i otpora žvakanju, ali ne i statistički značajne. Također, nije bilo statistički značajnih korelacija između elastičnosti i odgođene elastičnosti.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Rezultati statističke analize podataka mjerenja pokazuju da nije bilo značajnijih korelacija između sastava sireva i mjerenih TPA parametara izuzev odgođene elastičnosti i udjela masti u siru
- Jedina statistički značajna korelacija između TPA parametara bila je ona između čvrstoće i kohezivnosti
- Nije bilo statistički značajnih korelacija između elastičnosti i odgođene elastičnosti
- Nešto veće razlike zabilježene su u udjelu proteina u sirevima, gdje su sirevi A3, A4 i A6 imali statistički značajno veći udio proteina
- Udio vlage među sirevima se nije statistički razlikovao iz čega se može zaključiti da su svi ispitivani sirevi bili približno jednakog stadija zrenja
- Svi sirevi su u svjetlijem dijelu spektra, a statistički od ostalih se razlikovao sir A4 koji je bio nešto svjetliji i imao je znatno izraženiju nijansu crvene boje
- Najtvrdi je bio španjolski sir, a također je imao i najveću kohezivnost, najveću vrijednost otpora žvakanju te najmanji udio masti
- Statistički najveći otpor prodiranju u tijesto sira imali su sirevi C1, B1 i A1
- Usporedbom rezultata prodiranja u tijesto i rezultata TPA testa za čvrstoću i kohezivnost vidljiva je određena korelacija, no ona nije statistički značajna.

6. LITERATURA

- Zoran Vukašinović i sur.: Proizvodnja i kvaliteta mlijeka paških ovaca. *Mljekarstvo* 58, 5-20, 2008.
- Ljubica Tratnik: Mlijeko-tehnologija, biokemija i mikrobiologija. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, 1998.
- Kristijan Pandek i sur.: Mliječnost nekih pasmina u Hrvatskoj. *Mljekarstvo* 55, 5-14, 2005.
- Ministarstvo poljoprivrede i šumarstva: Pravilnik o kakvoći svježeg sirovog mlijeka
- Neven Antunac i sur.: Karakterizacija i istraživanje kvalitete mlijeka u proizvodnji krčkog sira. *Mljekarstvo* 58, 203-222, 2008.
- Zlatka Garibović i sur.: Važnost ovčarstva u hrvatskim priobalnim područjima. *Agronomski glasnik* 6/2006. ISSN 0002-1954
- Jovanović Snežana i sur.: Prehrambena industrija : Mleko i mlečni proizvodi 2004., vol.15, br 1-2, str. 73-79
- Zvonimir Prpić i sur.: Krčki sir. *Mljekarstvo* 53, 175-194, 2003.
- Siniša Matutinović i sur.: Značaj tradicijskih sireva s posebnim osvrtom na Lećevečki sir. *Mljekarstvo* 57, 49-65, 2007.
- Vedran Slačanac : Proizvodnja sira na obiteljskim gospodarstvima Osječko-baranjske županije, brošura za proizvođače, (HZPSS) Osječko-baranjske županije, 2008.
- Slavko Kirin i sur.: Livanjski sir. *Mljekarstvo* 53, 281-291, 2003.
- Sonja Damjanović i sur.: Metode za dokazivanje patvorenja mlijeka i sira drugim vrstama mlijeka. *Mljekarstvo* 56, 221-232, 2006.
- Drake, M. A., Gerard, P. D., Truong, V. D., Daubert, C. A. (1999): Relationship between instrumental and sensory measurements of cheese texture. *J. Texture Stud.*, 30, 451-476
- Everett, D. W. (2007): Microstructure of natural cheeses. U: *Structure of Dairy Products*, A. Y. Tamime (ur.), Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 170-201.
- Foegeding, E. A., Brown, J., Drake, M-A., Daubert, C. R. (2003): Sensory and mechanical aspects of cheese texture. *Int. Dairy J.*, 13, 585-591.

-
- Lawrence, R. C., Gilles, J., Creamer, L. K. (1987): Symposium: Cheese ripening technology. J. Dairy Sci., 70, 1748-1760.
 - Lucey, J.A. & Fox, P. F. (1993): Importance of calcium and phosphate in cheese manufacture: a review. J. Dairy Sci., 76, 1714-1724.
 - Marshall, R. J. (1990): Composition, structure, rheological properties and sensory texture of processed cheese analogues. J. Sci. Food Agricult., 50, 237-252.
 - Michalski, M. S., Gassi, Y. G., Famelart, M. H., Leconte, N., Camier, B., Michel, F., Briard, V. (2003): The size of native milk fat globules affects physico-chemical and sensory properties of Camembert cheese. Lait, 83, 343-358.
 - . Muir, D. D., Williams, S. A. R., Tamime, A. Y., Shenana, M. E. (1997): Comparison of sensory profiles of regular and reduced fat commercial processed cheese spreads. J. Food Sci. Technol., 32, 279-287.
 - Tamime A. Y. and Marshall V. M. E. (1997): Microbiology and technology of fermented milks. Ch. 2. U: Microbiology and Biochemisry of Cheese and Fermented milk, B. A. Law (ur.), Chapman & Hall, London, pp. 57 -95.
 - Sundaram Gunasekaran, M. Mehmet Ak: Cheese rheology and texture, CRC Press 2003
 - Prehrambeno-biotehnološki fakultet: *Uputstva za izradbu diplomskog rada*. PBF, Zagreb
http://www.pbf.unizg.hr/hr/media/datoteke/uputstva_za_izradu_diplomskog_rada
[10. 11. 2009.]
 - Prehrambeno-tehnološki fakultet: *Upute za pisanje diplomskog rada*. PTF, Osijek, 2001.
 - S. KARLOVIĆ i sur.: *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologijui nutricionizam* 4 (3-4), 98-103 (2009).