

# Utjecaj zrenja polutvrđog kozjeg sira u ulju na njegov fizikalno-kemijski sastav i senzorna svojstva

---

Zadavec, Marin

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:016474>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**UTJECAJ ZRENJA POLUTVRDOG KOZJEG  
SIRA U ULJU NA NJEGOV FIZIKALNO-  
KEMIJSKI SASTAV I SENZORNA SVOJSTVA**

**DIPLOMSKI RAD**

Marin Zadavec

Zagreb, srpanj, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Proizvodnja i prerada mlijeka

**UTJECAJ ZRENJA POLUTVRDOG KOZJEG  
SIRA U ULJU NA NJEGOV FIZIKALNO-  
KEMIJSKI SASTAV I SENZORNA SVOJSTVA**

DIPLOMSKI RAD

Marin Zadavec

Mentor:  
Izv.prof.dr.sc. Milna Tudor Kalit

Zagreb, srpanj, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA  
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, Marin Zadavec, JMBAG 1207998320019, rođen/a 12.07.1998. u Čakovcu,  
izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

**UTJECAJ ZRENJA POLUTVRDOG KOZJEG SIRA U ULJU NA  
NJEVOV FIZIKALNO-KEMIJSKI SASTAV I SENZORNA SVOJSTVA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
*Potpis studenta / studentice*

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZVJEŠĆE  
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA**

Diplomski rad studenta/ice Marin Zadravec , JMBAG 1207998320019, naslova

**UTJECAJ ZRENJA POLUTVRDOG KOZJEG SIRA U ULJU NA NJEGOV  
FIZIKALNO-KEMIJSKI SASTAV I SENZORNA SVOJSTVA**

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_ , dana  
\_\_\_\_\_ .

Povjerenstvo:

potpisi:

- |    |                                     |        |       |
|----|-------------------------------------|--------|-------|
| 1. | Izv.prof.dr.sc. Milna Tudor Kalit   | mentor | _____ |
| 2. | Prof.dr.sc. Samir Kalit             | član   | _____ |
| 3. | Izv.prof.dr.sc. Iva Dolencić Špehar | član   | _____ |

## Zahvala

*Zahvaljujem mentorici, izv. prof. dr. sc. Milni Tudor Kalit na predloženoj temi, vremenu, trudu, stručnoj pomoći i korisnim savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem članovima stručnog povjerenstva, prof. dr. sc. Samiru Kalitu i izv. prof. dr.sc. Ivi Dolenčić Špehar koji su korisnim savjetima tokom mog školovanja doprinijeli kvaliteti ovog rada.*

*Također, zahvaljujem Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode Zavoda za mljekarstvo Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na pomoći.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima i braći, na strpljenju, razumijevanju i podršci tokom cjelokupnog studija.*

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1 Cilj istraživanja .....	2
2. Pregled literature .....	3
2.1 Kvaliteta kozjeg mlijeka za sirenje .....	3
2.2 Zrenje kozjeg sira .....	5
2.3 Nutritivna vrijednost kozjeg sira .....	8
2.4 Senzorska kvaliteta sira .....	10
2.5 Utjecaj zrenja na senzorska svojstva sira .....	11
2.6 Nutritivna vrijednost maslinovog i suncokretovog ulja.....	11
3. Materijali i metode rada .....	13
3.1 Tehnologija proizvodnje kozjeg sira .....	13
3.2 Analize kemijskog sastava i fizikalnih svojstava kozjeg sira .....	22
3.3 Određivanje senzornih svojstava sira .....	22
3.4 Statistička obrada podataka .....	24
4. Rezultati i rasprava.....	25
4.1 Promjene fizikalno-kemijskog sastava kozjeg sira tijekom zrenja na zraku i u ulju te utjecaj zrenja polutvrđog kozjeg sira u ulju na fizikalno-kemijski sastav sira .....	25
4.2 Utjecaj ulja na senzorska svojstva sira.....	31
5. Zaključak.....	32
6. Popis literature.....	33
7. Prilozi.....	37
Životopis.....	39

## Sažetak

Diplomskog rada studenta **Marina Zadravca**, naslova

### **UTJECAJ ZRENJA POLUTVRDOG KOZJEG SIRA U ULJU NA NJEGOV FIZIKALNO-KEMIJSKI SASTAV I SENZORNA SVOJSTVA**

Otočki kozji i ovčji sirevi tradicionalno se mogu čuvati u ulju. Suprotno od zrenja sira na zraku, uranjanjem sira u ulje sprječava se gubitak vode iz sira. Udio vode jedan je od važnijih parametara koji utječe na tijek zrenja sira, a time i na njegov fizikalno-kemijski sastav i senzorna svojstva.

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj zrenja polutvrdoг kozjeg sira u ulju na njegov fizikalno-kemijski sastav i senzorna svojstva.

Polutvrđi kozji sir proizveden je od punomasnog kozjeg mlijeka u tri šarže u pilot pogonu Zavoda za mljekarstvo. Proizvedeni sirevi iste šarže podijeljeni su u dvije grupe s obzirom na način zrenja: 1) zrenje na zraku (kontrolna grupa) i 2) zrenje u ulju nakon 10 dana zrenja na zraku. Ukupno trajanje zrenja sira bilo je 60 dana. Za zrenje sira u ulju koristila se mješavina ekstra djevičanskog mljetskog maslinovog i rafiniranog suncokretovog ulja (50 : 50). Uzorkovanje sira provedeno 0., 10., 20., 30., 45. i 60. dana zrenja te je određen: udio suhe tvari, mliječne masti, proteina, soli te pH sira. Panel od 5 stručnih ocjenjivača koristeći sustav bodovanja ocijenio je senzorna svojstva sireva (vanjski izgled, struktura, presjek, boja, miris i okus) nakon završenog postupka zrenja.

Posljedica zrenja kozjeg sira u ulju su promjene fizikalno-kemijskog sastava sira (sprečavanje gubitka vlage, porast pH vrijednosti, stagnacija sadržaja mliječne masti, proteina i soli) te poboljšavanje senzorskih svojstava sira (vanjski izgled, struktura, presjek, boja, miris i okus). Stoga se može zaključiti da se zrenjem polutvrdoг kozjeg sira u ulju mijenjaju njegova fizikalno-kemijska svojstva uvjetujući značajno bolja senzorska svojstva što omogućuje konzumaciju ovog sira i izvan sezone proizvodnje i prerade kozjeg mlijeka.

**Ključne riječi:** polutvrđi kozji sir, zrenje sira, fizikalno-kemijska svojstva, senzorske karakteristike



# Summary

Of the master's thesis – student **Marin Zadavec**, entitled

## **THE INFLUENCE OF THE RIPENING OF SEMI-HARD GOAT CHEESE IN OIL ON ITS PHYSICO-CHEMICAL COMPOSITION AND SENSORY PROPERTIES**

Island goat and sheep cheeses can traditionally be stored in oil. Unlike air-ripened cheeses, immersion the cheese in oil prevents moisture loss. The moisture content is one of the most important parameters that affects the cheese ripening pathway, and consequently its physico-chemical composition and sensory properties.

The aim of this thesis is to determine the influence of ripening of semi-hard goat cheese in oil on its physico-chemical composition and sensory properties.

Semi-hard goat cheese was produced from full-fat goat milk in three batches in the pilot plant of the Department of Dairy Science. The cheeses from the same batches were divided into two groups according to the ripening method: 1) ripening in air (control group) and 2) ripening in oil after 10 days of ripening in air. The total duration of cheese ripening was 60 days. A mixture of extra virgin Mljet's olive oil and refined sunflower oil (50 : 50) was used. Cheese sampling was conducted on the 0<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup>, 30<sup>th</sup>, 45<sup>th</sup> and 60<sup>th</sup> day of ripening and the following were determined: the content of dry matter, milk fat, proteins, salt, and pH. A panel of 5 cheese experts evaluated the sensory properties of the cheeses (external appearance, texture, cross-section, colour, odour, and taste) after the ripening process was completed.

The consequences of preserving goat cheese in oil are changes in the physico-chemical composition of the cheese (increased moisture content and pH value, stagnation milk fat, protein, and salt content), and improvement in the sensory properties of the cheese (external appearance, texture, cross-section, colour, odour, and taste). Therefore, it can be concluded that ripening of semi-hard goat cheese in oil changes its physico-chemical properties, causing significantly better sensory properties that allow this cheese to be consumed outside the season of production and processing of goat's milk.

**Keywords:** semi-hard goat cheese, cheese ripening, physicochemical properties, sensory characteristics

# 1. Uvod

Prerada mlijeka u sir klasičan je primjer čuvanja hrane tijekom dužeg vremenskog razdoblja. Ovim načinom konzerviranja mlijeka čuvaju se najznačajniji sastojci mlijeka, mliječna mast i proteini (Lukač Havranek, 1995). Sirevi su dinamični proizvodi koji se tijekom svog zrenja znatno mijenjaju, te je za uspješnu proizvodnju potrebno puno više znanstvenih spoznaja nego za proizvodnju mnogih drugih prehrambenih proizvoda (Gregurek, 2015).

Potrošači posebice u zemljama Europe pokazuju sve veći interes za tradicionalnom hranom. Veću važnost daju tradicionalnoj hrani koja nosi oznaku zemljopisnog podrijetla ili izvornosti, jer upravo je to sigurnost da je taj proizvod proizveden u tom području gdje je i kupljen (Boza i Muñoz, 2016). Sirevi proizvedeni na tradicionalan način najčešće se povezuju uz proizvodnju na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima. Takva proizvodnja najčešće je povezana s prehrambenim navikama lokalnog stanovništva, prijenosom znanja i iskustva o njihovoj proizvodnji, običajima, zemljopisnim položajem, klimom, reljefom, botaničkim sastavom livada i pašnjaka, te pasminom i vrstom uzgoja (Barukčić i Tudor Kalit, 2019).

Značajan dio tradicionalnih sireva obuhvaćaju sirevi proizvedeni iz kozjeg mlijeka. Kozji sirevi u svijetu su sve više cijenjeni i priznati pa se u mnogim europskim zemljama proizvode različite vrste: tvrdi sirevi (Bergkäse, Tomme de Chevre, Emmental hart), polutvrđi sirevi (Ziegette, Crottin de Chavignol, Caprino a latte crudo), meki sirevi (Ziegett, Caprini, Arthon), sirevi s bijelom plijesni (Ziegen-Camembert, Brie de Chevre, Monte Caprino), plavi sirevi (Blue d' Auvergne, Le Bleu, Blue Master), sirevi iz salamure (Feta, Teleme, Beyaz peynir) i svježiji sirevi (Caprino, Faisselle de Chevre) (Gregurek, 2015).

Ovčji i kozji sirevi proizvedeni na otocima tradicionalno se mogu čuvati u ulju čime se rješava problem sezonalnosti proizvodnje kozjeg i ovčjeg mlijeka. Najpoznatiji hrvatski sirevi koji se tradicionalno čuvaju uranjanjem u maslinovo ulje ili mješavinu maslinovog i suncokretovog ulja su krčki, creski, rapski, brački, paški, mljetski i dubrovački sir (Lukač Havranek, 1995).

Na senzorska svojstva sira najveći utjecaj ima sadržaj mliječne masti u siru. Smjer i brzina biokemijskih promjena tijekom zrenja sira odražava se na konačna svojstva okusa, mirisa i arome sira te je određena sadržajem vode i soli u vodenoj fazi sira (Havranek i sur. 2014). Duljina trajanja zrenja izravno ovisi o sintezi tvari nosioca arome sira, pa je tako za svaki sir točno određeno vremensko trajanje zrenja. Osim sastava mlijeka za sirenje i duljine trajanja zrenja odnosno smjera i duljine trajanja biokemijskih reakcija, na senzorska svojstva utječu uvjeti tijekom zrenja, što uključuje i medij zrenja. Medij za zrenje sira može biti životinjska koža, plastična ili drvena kupa, vino, ulje i drugo. Najpoznatiji Španjolski sir Manchego proizvodi se uranjanjem sira u maslinovo ulje. Ordoñez i sur. (1978) navode da nakon 3 mjeseca zrenja sira na

policama, zrenje sira nastavlja se u maslinovom ulju. Nakon 30 dana zrenja sira u maslinovom ulju dolazi do smanjenja broja svih mikroorganizama uz iznimku enterokoka. Njihovu prevlast u posljednjim fazama zrenja možemo povezati sa širokim rasponom optimalne temperature za rast i razmnožavanje sa visokom tolerancijom na toplinu, sol i kiselinu. Povrh toga, ulje kao medij za zrenje utječe i na sadržaj topljivog, neproteinskog i aminokiselinskog dušika. Razgradnja  $\alpha_s$ -kazeina odvija se tijekom cijelog procesa zrenja, dok čak 90%  $\beta$ -kazeina ostaje nerazgrađeno.

## **1.1 Cilj istraživanja**

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj zrenja polutvrdog kozjeg sira u ulju na njegov fizikalno-kemijski sastav i senzorna svojstva te utvrditi njihovu međusobnu povezanost.

## 2. Pregled literature

### 2.1 Kvaliteta kozjeg mlijeka za sirenje

U posljednje vrijeme kozje mlijeko u odnosu na ostale vrste mlijeka je u najvećem porastu (Božanić i sur., 2018). Prehrambene i zdravstvene dobrobiti kozjeg mlijeka povezane su s brojnim medicinskim problemima ljudi, a najviše zbog alergija koje izaziva kravlje mlijeko (Haenlein, 2004). Sastav kozjeg mlijeka vrlo je sličan sastavu kravljeg mlijeka (Božanić i sur., 2002) (Tablica 2.1.1.), a određen je brojnim čimbenicima, kao što su: pasmina, zdravstveno stanje životinja, laktacija, hranidba, dob životinje, pravilan način mužnje i postupak s mlijekom nakon mužnje (Pavičić, 2006).

**Tablica 2.1.1.** Sastav, svojstva i energetska vrijednost kravljeg i kozjeg mlijeka

Parametar	Kozje mlijeko	Kravlje mlijeko
Suha tvar (%)	11,94	12,89
Mliječna mast (%)	3,60	4,10
Proteini (%)	3,10	3,38
Laktoza (%)	4,60	4,60
Pepeo (%)	0,77	0,79
Gustoća (g/L)	1030,10	1029,40
pH-vrijednost	6,72	6,68
Titracijska kiselost (°SH)	6,80	6,70
Slobodne masne kiseline (mg/L)	8,10	7,50
Energijska vrijednost (KJ/100 mL)	293,10	288,90
Kolesterol (mg/100 g)	10,00	13,00

Izvor: Božanić i sur., 2002.

Kozje mlijeko ima izrazito bijelu boju, kao posljedica nedostatka karotinoida (Dozet, 1973). Važan doprinos kozjeg mlijeka u ljudskoj prehrani čine značajne količine kalcija i fosfora, oko 1,2 g kalcija i 1 g fosfora u litri kozjeg mlijeka. Osim toga kozje mlijeko bogato je vitaminom C, D i B<sub>12</sub> (Getaneh i sur., 2016).

Mliječna mast je najvarijabilniji sastojak kozjeg mlijeka, a ona u prosjeku iznosi 3,2%. Na udio mliječne masti u mlijeku najviše utječe hranidba, stoga tijekom proljeća kada se koze intenzivno hrane mladom travom udio mliječne masti u mlijeku je manji, jer je trava bogata šećerima, proteinima te fermentirajućim topljivim vlaknima.

Prosječna veličina globula mliječne masti kozjeg mlijeka iznosi 3,5 mikrometara, u odnosu na globulu kravljeg mlijeka koje je promjera 4,4 mikrometara, pri čemu je uočena prirodna homogenizacija koja je sa stajališta zdravlja puno bolja od mehanički homogeniziranog kravljeg mlijeka, a prednosti su bolja probavljivost mlijeka, puniji okus te se stajanjem ne izdvaja mliječna mast na površinu. Mliječna mast kozjeg mlijeka ima znatno viši sadržaj masnih kiselina kratkog i srednjeg lanca nego kravlje i majčino mlijeko. Kozje mlijeko ima gotovo dvostruko veći sadržaj kapronske (C6:0), kaprilne (C8:0) i kaprinske (10:0) kiseline nego kravlje mlijeko, koje su u visokoj korelaciji s „kozjim“ okusom (Antunac i Samaržija, 2000; Haenlein, 2004; Park, 2017).

Sadržaj proteina u kozjem mlijeku nešto je niži nego kod kravljeg mlijeka, te iznosi oko 3-4% (Bhattarai, 2014). Proteini kozjeg mlijeka sastoje se od kazeina i mliječnog seruma. Kazein se sastoji od  $\alpha_{s1}$ -kazeina,  $\alpha_{s2}$ -kazeina,  $\beta$ -kazeina i  $\kappa$ -kazeina koji čine čak 80% proteina, dok mliječni serum čini 20% proteina koji obuhvaćaju  $\alpha$  – laktoglobulin i  $\beta$  – laktoglobulin (Božanić i sur., 2002). Imunološkim testom dokazano je da je sadržaj  $\alpha$ -laktalbumina gotovo dvostruko veći u kozjem mlijeku u usporedbi s kravljim, dok je sadržaj  $\beta$ -laktoglobulina gotovo jednak u kozjem i kravljem mlijeku (Park, 2017).

U proizvodnji kozjih sireva randman je niži, upravo zbog manjeg sadržaja proteina, uglavnom kazeina (Gregurek, 2015). U standardnim uvjetima elektroforeza pokazuje da je  $\beta$ -kazein glavna komponenta kazeinske frakcije u kozjem mlijeku, za razliku od kravljeg mlijeka u kojem je  $\alpha_{s1}$ - kazein glavni kazein. Također, kozje mlijeko sadrži više  $\alpha_{s2}$ - kazeina u usporedbi s kravljim mlijekom. Kozje mlijeko pokazuje značajne varijacije u sadržaju  $\alpha_{s1}$ -kazeina u rasponu od 2,7 g/l do samo 0,12 g/l (Park, 2017).

Kazein kozjeg mlijeka u usporedbi s kravljim mlijekom sadrži manje lizina, arginina, tirozina, leucina, glutaminske kiseline, izoleucina i leucina, a više fenilalanina, treonina, metionina, asparginske kiseline i histidina (Pavičić, 2006). Kod kozjeg mlijeka vrijeme zgrušavanja je kraće, a brzina nastajanja gela je veća (Antunac i Samaržija, 2000). Čvrstoća gruša je u negativnoj korelaciji s prosječnom veličinom micele, a u pozitivnoj korelaciji s ukupnim udjelom kalcija i  $\beta$ -kazeina. Upravo zbog manje čvrstoće, gruš kozjeg mlijeka probavljiviji je u odnosu na gruš od kravljeg mlijeka Brzina nastajanja gruša je u pozitivnoj korelaciji sa udjelom  $\beta$ -kazeina, a u negativnoj korelaciji s ukupnim i ionskim kalcijem kao i omjerom  $\alpha_{s1}$  i  $\beta$ -kazeina. Gruš od kozjeg mlijeka je obično suši u odnosu na kravlje mlijeko, jer sadrži manje kazeina, osobito  $\alpha_{s1}$ -kazeina, te više kalcija vezanog na micele (Božanić i sur., 2002).

Laktoza je glavni slobodni ugljikohidrat koji je identificiran u kozjem mlijeku, a sastoji se od glukoze i galaktoze. Prosječan sadržaj laktoze u kravljem i kozjem mlijeku gotovo je jednak te iznosi 4,3-4,8%. Tijekom laktacije sadržaj laktoze ima suprotan trend od mliječne masti i proteina. Laktoza je značajan izvor energije, povećava sposobnost organizma za vezanje fosfora i kalcija, te pospješuje djelovanje probavnog sustava. Također utječe na boju, okus, topljivost i teksturu proizvoda, te na energetsku i

hranidbenu vrijednost mlijeka. Fermentacijom dio laktoze prelazi u mliječnu kiselinu (Antunac i Samaržija, 2000; Božanić i sur., 2002; Getaneh i sur., 2016).

## 2.2 Zrenje kozjeg sira

Zrenje sira je složeni biokemijski i fizikalni proces tijekom kojih se složeni organski spojevi (mliječna mast, proteini i šećeri) u siru pod utjecajem mikroorganizama-bakterija, pljesni i kvasaca razgrađuju na jednostavnije spojeve. Na tijek zrenja i senzorska svojstva sireva, osobito utječu sadržaj masti, sadržaj vode i sadržaj soli u siru. Osnovni cilj zrenja sireva je pretvaranje sirne mase, koja se u početku ne razlikuje značajno između različitih vrsta sireva, u sireve s karakterističnim okusom, izgledom, aromom i teksturom (Pavičić, 2006; Havranek i sur. 2014; Kalit, 2015).

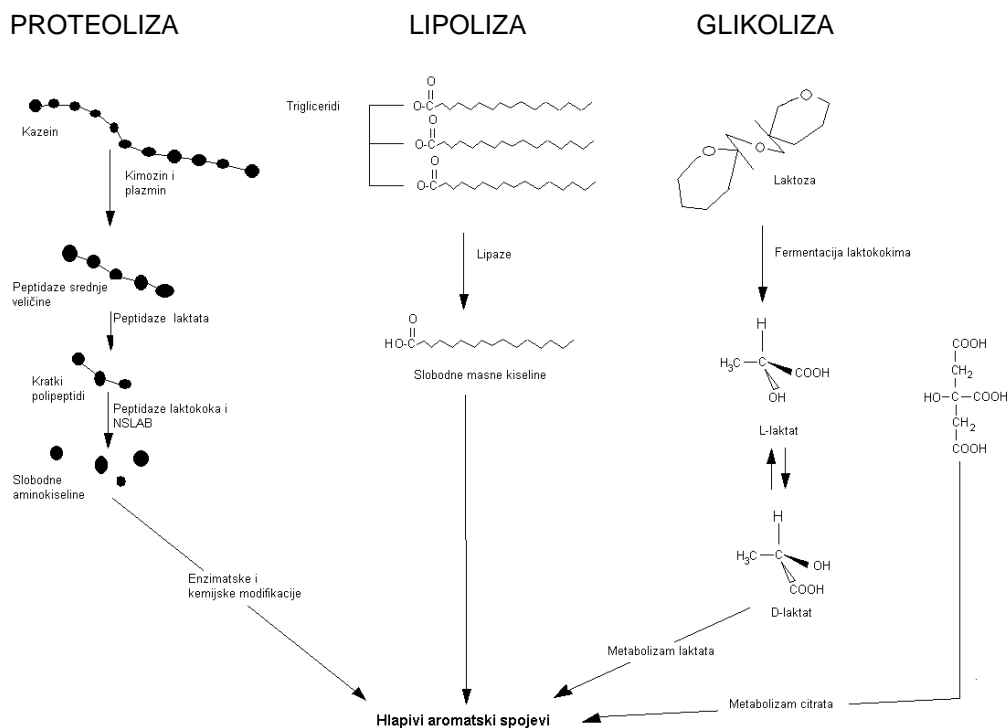
Sirevi zriju jednolično u cijeloj masi od površine prema unutrašnjosti. U smislu pojednostavljenja njihove složene strukture u jednostavnije spojeve mijenjaju se gotovo svi sastojci sira, zbog čega sir postaje zreo, odnosno probavljiviji, sa specifičnom bojom, mirisom, okusom, konzistencijom i strukturom (Havranek i sur. 2014). Izbor i obrada mlijeka, izbor enzima za zgrušavanje mlijeka, starter kulture, kontrola postotka vlage u siru, mliječna kiselina, sadržaj soli u siru, mikroflora sira, njega sira, klimatski uvjeti zrenja, te kontrola kemijskih reakcija u siru utječu na zrenje sireva (Gregurek, 2015).

Sireve tijekom zrenja potrebno je negovati, čime se sprječava razvoj plijesni ili prekomjernog maza. Postupci njega sira uključuju slaganje sireva u pravilnim razmacima na drvene police koje moraju biti od svijetlog drveta (bukva), okretanje, ribanje i struganje sira, brisanje vlažnom ili suhom krpom te četkanje. Kod sireva koji dozrijevaju bez plijesni provodi se postupak premazivanja sireva (uljem, voskom, premazi namijenjeni za premazivanje sireva), kako bi se spriječio razvoj plijesni i prekomjeren gubitak randmana sira. Zrionica mora biti odgovarajućeg kapaciteta, te imati odgovarajuće mikrobiološke uvjete kako bi se biokemijski procesi mogli odvijati u smjeru tvorbe poželjne teksture i arome. Optimalna temperatura tijekom zrenja je od 12 °C do 15 °C. Ukoliko je temperatura previsoka, procesi se odvijaju brže, tj. u pogrešnom smjeru što rezultira stvaranjem neugodnih okusa sira. Više temperature u zrionici mogu doprinijeti stvaranju maslačne kiseline i pojave gorkog okusa sira. Zrenje sira na temperaturama nižim od optimalnih je sporije, a konzistencija sira postaje mekana, ljepljiva, sapunasta i maziva. Relativna vlaga zraka u zrionici mora biti od 70% do 80%. Relativna vlažnost zraka utječe na sadržaj vode u siru te na površini sira, te se kod prevelike vlažnosti vrši izmjena zraka, a kod preniske ispod polica stavljaju posude s vodom (Pavičić, 2006; Tratnik i Božanić, 2012; Kalit, 2015).

U razvoju specifične arome autohtonih sireva ulogu imaju enzimi nestarterskih bakterija mliječne kiseline (NSMK), koji dospijevaju iz sirovog mlijeka (Kalit, 2002). Broj NSMK-e tijekom zrenja povećava se u svim sirevima i maksimalan broj dostiže u 11.

tjednu zrenja cheddara. U sirevima proizvedenima od sirovog mlijeka iznosi oko  $10^8$  NSMK/g, dok je u sirevima od pasteriziranog mlijeka njihov broj oko  $10^7$  NSMK/g (Havranek i sur., 2014).

Tijekom zrenja sireva dolazi do biokemijskih promjena (Slika 2.2.1.) koje možemo podijeliti na primarne i sekundarne. Biokemijske promjene odvijaju se pod utjecajem različitih enzima, biokatalizatora u siru koji ubrzavaju biokemijske reakcije. Primarne biokemijske promjene u sirevima (proteoliza, lipoliza i glikoliza) odgovorne su za osnovne promjene teksture, dok sekundarne promjene katabolizmom aminokiselina i slobodnih masnih kiselina formiraju konačni miris i okus. Brzinu i smjer biokemijskih promjena tijekom zrenja određuje udio vode u siru, a time i konačna svojstva okusa, mirisa i arome sira. Dobar pokazatelj međudjelovanja vode i kazeina u enzimatskoj razgradnji tijekom zrenja sira je voda u bezmasnoj suhoj tvari sira (Mikulec i sur., 2010; Havranek i sur., 2014; Kalit, 2015).



**Slika 2.2.1.** Shematski prikaz primarnih biokemijskih promjena tijekom zrenja (Izvor: Kalit, 2015)

Glikoliza je osnovni proces u proizvodnji sira pri čemu fermentacijom laktoza prelazi u mliječnu kiselinu koja doprinosi pozadinskoj aromi posebice svježih i mladih sireva, te acetat i etanol. Veći dio laktoze izgubi se u sirutci, a preostali dio laktoze se metabolizira glikolitičkim putem pomoću bakterija mlijebarske kulture ili fosfo-ke-tonaznim putevima. Pomoću ATP-laktoza permeaznog sustava ili fosfoenol-fosfotransferaznog sustava bakterije mliječne kiseline laktozu unose u stanicu.

Djelovanjem različitih skupina bakterija koje sudjeluju u procesu zrenja može se transformirati preostali dio šećera. Ovisno o temperaturi i razini soli u grušu zaostala laktoza se na početku zrenja prevodi u L-laktat. Brzi prodor soli u grušu i niski pH usporavaju glikolizu, a kod previsoke koncentracije soli dolazi do inhibicije bakterija mliječne kiseline. Bakterije nestarterske mikroflore (NSMK) do kraja metaboliziraju laktozu na D-L mliječnu kiselinu (McSweeney, 2004; Havranek i sur., 2014; Samaržija, 2015; Gregurek, 2015).

Nestarterska mikroflora metabolizira zaostalu ne fermentiranu laktozu. Laktoza zadržana u grušu brzo se metabolizira kako se grušu hladi djelovanjem *Streptococcus thermophilus* (Kelly i Fox, 1996). Galaktoza se akumulira na početku, a kasnije je zajedno sa ostatkom laktoze metaboliziraju laktobacili prisutni u starter kulturi dajući smjesu D i L-laktata (McSweeney, 2004). Havranek i sur. (2014) navode da većina sireva ima pH-vrijednost od 4,6 do 5,2, što je rezultat produkcije laktata, a koja se tijekom zrenja povećava. Laktati pridonose aromi sira kiseloga gruša i vjerojatno pridonose i aromi zrelih sireva, osobito u ranoj fazi zrenja.

Acetat, diacetil, acetoin i 2,3-butandiol nastaju kao produkti metabolizma citrata. Citrat je prekursor za proizvodnju tvari aroma kod nekih sireva korištenjem mezofilne starter kulture. U pripremi kazeina za daljnje fizikalno-kemijske promjene sudjeluje mliječna kiselina čime se olakšava daljnja proteoliza, a sirno tijesto postaje elastično i gipko (Tratnik i Božanić, 2012). Bakterije *L. lactis subsp. lactis biovar diacetylactis* i *Leuconostoc spp.* bakterije su koje stvaraju mliječnu kiselinu, te imaju sposobnost metabolizirati citrat (Samaržija, 2015). Laktokoki produciraju acetoin, diacetil i CO<sub>2</sub> zajedno s laktatom, dok *Leuconostoc spp.* proizvodi veliku količinu acetata i laktata. Mlijeko sadrži približno 1750 mg citrata /L (McSweeney 2004). Zbog njegove topljivosti u vodi tijekom proizvodnje sira 94% citrata gubi se sirutkom, usprkos njegovoj niskoj koncentraciji u sirnom grušu (Havranek i sur., 2014).

Lipoliza je biokemijski proces tijekom kojeg se pomoću enzima lipaze hidrolitički cijepa mliječna mast na glicerol i slobodne masne kiseline. U sirevima proizvedenim od sirovog mlijeka lipolitička aktivnost je viša i jača u odnosu na sireve proizvedenih od pasteuriziranog mlijeka, a enzimi lipaze mogu potjecati iz mlijeka, sirila, mljekarske kulture, nestarterske mikroflore i sekundarne mikroflore. Mliječna mast sastoji se uglavnom od triacilglicerola (98,30%) i manjeg sadržaja diacilglicerola, fosfolipida, monoacilglicerola, kolesterola, slobodnih masnih kiselina, vitamina A, D, E i K, mineralnih tvari i drugih spojeva. U neadekvatnim uvjetima zrenja, te kod mlijeka lošije mikrobiološke ispravnosti može doći do raznih pogrešaka. Lipidi u hrani mogu biti podvrgnuti oksidaciji ili hidrolitičkoj razgradnji, te iz nezasićenih masnih kiselina nastaju aldehidi koji dovode do pogreške zvane oksidativna užeglost (Collins i sur., 2003; Tratnik i Božanić, 2012; Havranek i sur., 2014; Sert i sur., 2014; Perko, 2015).

Važnu ulogu u zrenju sira ima medij za zrenje (ulje, životinjska koža, plastične ili drvene kace). Tako Ordoñez i sur. (1978) navode da maslinovo ulje kao medij za zrenje ima značajan utjecaj na fizikalno-kemijska svojstva sira i mikrobiološki sastav sira.



Slično su utvrdili Tudor Kalit i sur. (2012) za kožu kao medij za zrenje sira iz mišine. Važan čimbenik zrenja je sadržaj vode u siru. S obzirom da je koža polupropusni medij jedan dio vode tijekom zrenja se gubi (Tudor Kalit i sur., 2012). Sadržaj vode u siru određuje brzinu i smjer biokemijskih promjena tijekom zrenja, a time i konačna svojstva sira (Havranek i sur., 2014). Razina kiselosti sira ima veliku važnost jer utječe na rast mikroorganizama i enzimatsku aktivnost tijekom procesa zrenja. Porast sadržaja suhe tvari, masti i proteina tijekom zrenja sira rezultat je smanjenja vlage u siru tijekom vremena zrenja. Smanjenje vlage uzrokovano je razmnožavanjem mikroba i posljedičnim razvojem kiselina tijekom zrenja, kao i sinerezom (Ceylan i sur., 2007). Drugi čimbenici koji mogu pridonijeti mogu biti smanjena hidratacija kazeina kada pH dosegne svoju izoelektričnu točku (Turner i sur., 1983; Pappa i sur., 2006). Proteini i masti kontinuirano se razgrađuju tijekom procesa zrenja, te kako vrijeme zrenja odmiče kraju njihov sadržaj se povećava, a porast najviše ovisi o mediju u kojem sir zrije (Rong i sur., 2020).

Zrenjem sira sadržaj soli proporcionalno raste s gubitkom vlage iz sira. Sol u siru ima višestruku ulogu, a osim što služi kao konzervans, sudjeluje u formiranju okusa te osigurava izvor Na. Sol je glavni pokazatelj aktivnosti vode te prema tome utječe na mikrobiološki rast, enzimsku aktivnost, biokemijske promjene tijekom zrenja sira i paralelno sudjeluje u stvaranju željenog okusa i arome. Zajedno s pH vrijednošću i udjelom Ca, ima veliki utjecaj na agregaciju para-kazeina i na njegovu hidrataciju, jer utječe na kapacitet vezanja vode na stvoreni kazeinski matriks, njegovu tendenciju sinerezi, njegove reološke i teksturalne osobine (Guinee, 2004). Poznato je da se tijekom zrenja povećava pH-vrijednost sira, a ovisi prvenstveno o koncentraciji laktoze u grušu. Ako je sadržaj laktoze smanjen zbog ispiranja sirnog zrna, supstitucijom dijela sirutke tehnološkom vodom, preostala laktoza brzo se potroši, a pH-vrijednost se smanjuje sve dok se preostala laktoza ne potroši. Sirevi s većim sadržajem laktoze imaju nižu pH-vrijednost (Havranek i sur., 2014). Vrijednost pH izravno utječe na teksturu gruša utječući na topljivost kazeina (McSweeney, 2004). Tijesto kiselih sireva često je kratko i lomljivo, što je posljedica manjeg sadržaja kalcija, dok je tijesto manje kiselih sireva elastično, dugo i voštano (Havranek i sur., 2014).

### **2.3 Nutritivna vrijednost kozjeg sira**

Kozje mlijeko, te sirevi proizvedeni od kozjeg mlijeka, spadaju u skupinu hrane s visokom nutritivnom vrijednošću, te se potrošačima prezentiraju i prodaju kao funkcionalna hrana, odnosno nutraceutici. S obzirom na navedeno, imaju i višu cijenu od kravljeg mlijeka i proizvoda od kravljeg mlijeka (Cheng i sur., 2006). Nutritivna vrijednost sira ovisi o vrsti sira i kvaliteti mlijeka od kojeg je napravljen, a djelovanjem mikroorganizama tijekom zrenja ona se povećava (Lukač Havranek i sur., 2000). Sir je odličan izvor mliječne masti i proteina. Zreli sirevi sadržavaju malo laktoze što ih čini dobrom hranom za potrošače netolerantne na laktozu (Gregurek, 2015). Dozet (1973)

je u svom istraživanju određivala nutritivnu vrijednost kozjeg sira što je prikazano u tablici 2.3.1.

**Tablica 2.3.1.** Prosječni sastav kozjeg sira

Parametar	Prosječni sastav (%)
Vlaga	41,84
Mliječna mast	25,50
Suha tvar	58,16
Mast u suhoj tvari	43,92
Kiselost	0,302
Soli	2,461
Proteini	28,658
Pepeo	4,141
Kalcij	0,857
Fosfor	0,407

Izvor: Dozet, N. (1973).

Povećana upotreba kozjih proizvoda usko je povezano s medicinskim problemima kao što je alergija na kravlje mlijeko (Filipczak-Fiutak i sur., 2021). Povrh toga kozje mlijeko lakše je probavljivo zbog svoje prirodne homogeniziranosti, te je potrebno 20% manje vremena za probavu masti kozjeg mlijeka (Božanić i sur., 2018). Masne kiseline kratkog lanca daju mliječnoj masti bolju probavljivost. Kozje mlijeko u usporedbi s ovčjim i kravljim, sadrži više mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina, koje povoljno utječu na ljudsko zdravlje, posebice na krvožilni sustav (Haenlein, 2004). Visoki udio bjelančevina, neproteinskog dušika i fosfata daje kozjem mlijeku veći puferni kapacitet (Park, 1994), zbog čega je idealno u liječenju čira na želucu (Haenlein, 2004). Također, viša pH-vrijednost kozjeg mlijeka u odnosu na kravlje pogoduje osobama s viškom kiseline u želucu (Filipović Dermić i sur., 2014). Kozje mlijeko sadrži 4 do 5 puta više oligosaharida od kravljeg mlijeka (Martinez-Ferez i sur., 2005) što je značajno u prehrani ljudi zbog prebiotičkih svojstava oligosaharida (Kunz i sur., 2000).

Popović-Vranješ i sr. (2017) navode da organski kozji sir, odležao 4 dana, sadrži značajno manje suhe tvari u odnosu na konvencionalni. Uzorci organskog kozjeg sira imaju značajno višu razinu vlage, dok konvencionalni sadrži više laktoze i suhe tvari. Sadržaj masti i proteina je podjednak u obje vrste sira. Tijekom zrenja organskog sira sadržaj tirozina, treonina, valina i izoleucina se smanjuje dok su metionin, fenilalanin i lizin imali tendenciju rasta.

## 2.4 Senzorska kvaliteta sira

Senzorska analiza je znanstvena disciplina koja se koristi u svrhu mjerenja, analize i interpretacije reakcija na karakteristična svojstva namirnica, a određuju se uz pomoć osjetila mirisa, njuha, okusa, dodira i sluha. To je metoda koja se često koristi u prehrambenoj industriji za određivanje kvalitete proizvoda prije stavljanja proizvoda na tržište. Karakteristike proizvoda koje se promatraju kod senzorne analize su: izgled (boja, veličina i oblik), okus i miris te tekstura. U procjeni senzorske kvalitete sira mogu sudjelovati stručni ocjenjivači, trenirani za ocjenjivanje senzorskih svojstava određene namirnice ili skupina potrošača. Senzorsko ocjenjivanje pomoću skupine potrošača provodi se prije plasiranja nekog novog proizvoda na tržište s ciljem procjene preferencija potrošača, dok je ocjena proizvoda od strane skupine educiranih ocjenjivača pokazatelj kvalitete proizvoda (Gomez i sur., 2006; Tratnik i Božanić, 2012).

Ocjenjivači prije ocjenjivanja 2 sata ne bi smjeli jesti, piti niti pušiti, dok je neposredno prije i nakon kušanja dopušteno piti vino ili vodu a za neutralizaciju okusa dozvoljeno je uzimati kruh, jabuke, bademe. Kako bi se mogao ocijeniti vanjski izgled, sir se na ocjenjivanje dostavlja u izvornoj veličini, a potom se reže na manje isječke kako bi se ocijenili miris, konzistencija i okus (Antunac i Mikulec, 2018). Svaka pogreška odnosno mana koja se može pojaviti na siru ili u njegovoj unutrašnjosti, predstavlja odstupanje njegovih senzorskih svojstava od onih očekivanih i standardiziranih. Posljedica je to nepovoljnog kemijskog sastava te higijenske kvalitete mlijeka (Kirin, 2016).

Jedan od najvažnijih parametara koji značajno utječe na tijek zrenja i senzorne karakteristike je udio vode u siru. Veći sadržaj vlage u siru rezultira boljom konformacijskom strukturom enzima, čime biokemijski procesi teku brže, dok kod sireva s manjim udjelom vode biokemijski procesi se usporavaju. Primjerice, životinjska koža ima manju permeabilnost za vodu u odnosu na prirodnu koru sira, a veću od plastične posude što utječe na udio suhe tvari u siru i njegove senzorske karakteristike (Ceylan i sur., 2007; Havranek i sur., 2014; Tudor Kalit i sur., 2014; Fox i sur., 2017).

Sirevi proizvedeni od kozjeg mlijeka najčešće imaju specifičnu aromu, koja je rezultat specifičnog sastava mliječne masti, odnosno masnih kiselina od kojih se ona sastoji. Specifična "kozja" aroma sireva, usko je povezana s visokim udjelom kratkolančanih hlapljivih masnih kiselina; kapronske (6 ugljikovih atoma), kaprilne (8 ugljikovih atoma) i kaprinske (10 ugljikovih atoma), te prisutnošću nekih izomera koji nisu tipično prisutni u kravljem mlijeku, u kombinaciji s relativno malom količinom maslačne kiseline (4 ugljikova atoma) (Lahne, 2016).

## 2.5 Utjecaj zrenja na senzorska svojstva sira

Proces zrenja sira sastoji se od biokemijskih i mikrobioloških promjena čijom zajedničkom interakcijom nastaju senzorska svojstva sira. Na senzorska svojstva sireva osobito utječu sadržaj masti, sadržaj vode i sadržaj soli u siru (Kalit, 2015). Kompleksni hlapljivi i nehlapljivi kemijski spojevi koji se oslobađaju u siru tijekom zrenja potječu od mliječne kiseline, proteina i ugljikohidrata (Vrdoljak i sur., 2016). Razgradnja laktoze i metabolizam citrata utječu na nakupljanje acetaldehida, acetata, etanola, diacetila i acetoina u siru (McSweeney i Sousa, 2000). Razgradnjom citrata nastaju diacetil i acetoin, spojevi koji siru daju aromu maslaca (Mikulec i sur., 2010; Vrdoljak i sur., 2016).

Slobodne masne kiseline koje nastaju procesom lipolize tijekom zrenja prekursori su za stvaranje tvari, okusa i arome, a neke od tih tvari su metil ketoni, laktoni, esteri, alkani i sekundarni alkoholi. Metil ketoni su najvažnije komponente za stvaranje okusa u plavim sirevima jer su prisutni u jako visokim koncentracijama. Maslačna, kapronska i kaprilna kiselina imaju izravan utjecaj na formiranje arome u siru (Collins i sur., 2004).

Proteoliza izravno utječe na promjene teksture sira te značajno doprinosi okusu sira, putem stvaranja aminokiselina i kratkih peptida kao i putem uloge u oslobađanju aromatskih spojeva iz unutrašnjosti sira. Povrh toga, osigurava slobodne aminokiseline koje su supstrati za sekundarne kataboličke promjene odgovorne za stvaranje tvari arome (Sousa i sur., 2001; Mikulec i sur., 2010; McSweeney, 2022).

Okusu sira pridonose mnogi aromatski spojevi koji nastaju katabolizmom aminokiselina tijekom zrenja sira. Razgradnjom aminokiselina nastaju alkoholi, esteri, aldehidi kiseline i sumporni spojevi. Na okus sira izravno utječe količina pojedinih aminokiselina u siru te prisutnost enzima koji ih razgrađuju. Tako kao prekursori u stvaranju arome sira služe aminokiseline s razgranatim lancem: valin (Val), izoleucin (Ile), leucin (Leu), aromatske aminokiseline: triptofan (Trp), tirozin (Tyr), fenilalanin (Phe) te aminokiseline koje sadrže sumpor: cistin (Cys), metionin (Met) (Mikulec i sur., 2010; Havranek i sur., 2014).

## 2.6 Nutritivna vrijednost maslinovog i suncokretovog ulja

Maslinovo ulje smatra se ključnom namirnicom pozitivnog utjecaja mediteranske prehrane na ljudsko zdravlje, zbog sastava masnih kiselina, vitamina i polifenola. Visok sadržaj mononezasićenih masnih kiselina, a posebno oleinske kiselina, odgovoran je za dobrobiti dobivene konzumiranjem maslinovog ulja (Kabaran, 2018).

Ekstra djevičansko maslinovo ulje u usporedbi s drugim jestivim uljima ima znatno veći sadržaj fenolnih spojeva što pridonosi značajnijoj antioksidativnoj aktivnosti u organizmu. Maslinovo ulje bogato je još i vitaminima A, D, E i K, karotenom, klorofilom

i lecitinom koji stimulira metabolizam masti, šećera i bjelančevina. Maslinovo ulje osim što je lako probavljivo pospješuje proizvodnju enzima probave čime doprinosi pravilnom radu probavnog sustava. Pomaže kod kancerogenih bolesti, tj. raka probavnog trakta, dobro je za kosti, zglobove i jetru, suzbija i usporava rast nepoželjnih bakterija. Potiče rast djece jer sadrži tirozol i hidrokstiroksol koji pospješuju formiranje kosti, pomaže kod čireva na želudcu, gastritisa, žgaravice i zatvora, te kod kardiovaskularnih bolesti i dijabetesa. Osim toga, pozitivnom utjecaju ekstra djevičanskog maslinovog ulja na zdravlje čovjeka pridonosi i visok sadržaj nezasićenih masnih kiselina, sa dominantnom oleinskom kiselinom no to ga čini manje stabilnim u odnosu na rafinirana ulja (Kantoci, 2006; Kostadinovic-Velickovska i Mitrev, 2013; Kabaran, 2018).

Prirodno maslinovo ulje visoke kakvoće ima umjerenu količinu zasićenih masnih kiselina (oko 16%), izrazito visok udjel oleinske kiseline (70-80%) i optimalnu količinu višestruko nezasićenih esencijalnih masnih kiselina (8-10%). Po tome se maslinovo ulje bitno razlikuje i vrijednije je od drugih jestivih masti i ulja (Ženetić i Gugić, 2006).

Veliku važnost imaju polifenoli maslinovog ulja koji djeluju antioksidativno, protuupalno, antimikrobno, antivirusno, antitrombotičko, antimutageno, te imaju hipoglikemijska svojstva. Hidrokstirozol, tirozol, oleuropein i oleokantal su fenolni spojevi koji su uglavnom odgovorni za djelovanje antioksidativno djelovanje, zaštitu od oksidacije lipida u krvi, protuupalno, antikancerogeni potencijal, otpornost na oksidativni stres i druge pozitivne utjecaje na ljudsko zdravlje (Kabaran, 2018). Kostadinovic-Velickovska i Mitrev (2013) navode da sadržaj ukupnih polifenola u hladno prešanom maslinovom ulju iznosi 34,21mg/10 g ulja.

Suncokretovo ulje prirodan je izvor vitamina E te je bogato esencijalnim nezasićenim masnim kiselinama (linolna) koja se koristi kao zamjena za zasićene masti u ljudskoj prehrani, s ciljem smanjenja kardiovaskularnih bolesti povezanih s aterotrombozom. Uz visok sadržaj linolne kiseline, suncokretovo ulje bogato je omega-6 masnim kiselinama dok je sadržaj omega-3 masna kiselina nizak. Poznato je da suncokretovo ulje sadrži antioksidanse, odnosno bogato je  $\alpha$ -tokoferolom koji pomaže u zaštiti tijela od oštećenja stanica. Druge dobrobiti suncokretovog ulja su kontrola krvnog tlaka i dijabetesa, protuupalni učinak, zaštita kože, smanjenje kolesterola i triglicerida u krvi na koje utječe linoleinska polinezasićena masna kiselina (Dimić, 2000; Delplanque, 2000; Straková, 2009; Rabail i sur., 2021).

### 3. Materijali i metode rada

Polutvrđi kozji sir proizveden je od punomasnog kozjeg mlijeka u tri šarže u pilot pogonu Zavoda za mljekarstvo. Proizvedeni sirevi iste šarže podijeljeni su u dvije grupe s obzirom na način zrenja: 1) zrenje na zraku (kontrolna grupa) 2) zrenje u ulju nakon 10 dana zrenja na zraku. Ukupno trajanje zrenja sira bilo je 60 dana. Za zrenje sira u ulju koristila se mješavina ekstra djevičanskog mljetskog maslinovog i rafiniranog suncokretovog ulja (50:50). Uzorkovanje sira provelo se 0., 10., 20., 30., 45. i 60. dana zrenja.

#### 3.1 Tehnologija proizvodnje kozjeg sira

Za proizvodnju sira koristilo se svježe kozje mlijeko jutarnje i večernje mužnje. Do procesa proizvodnje mlijeko se skladištilo u laktofrizu na 4 °C.



**Slika 3.1.1.** Odvajanje mehaničkih nečistoća iz kozjeg mlijeka

U zagrijano (30-31°C), prethodno filtrirano mlijeko (slika 3.1.1.) dodan je lizozim (5 g) koji je prethodno pripremljen otapanjem u 1,5 dcl vode. Nakon 15 minuta dodana je mljekarska kultura (Slika 3.1.2.). 30 minuta nakon dodavanja mljekarske kulture, dodano je prethodno pripremljeno i aktivirano sirilo (4 g sirila otopljeno u 1,5 dcl destilirane vode).



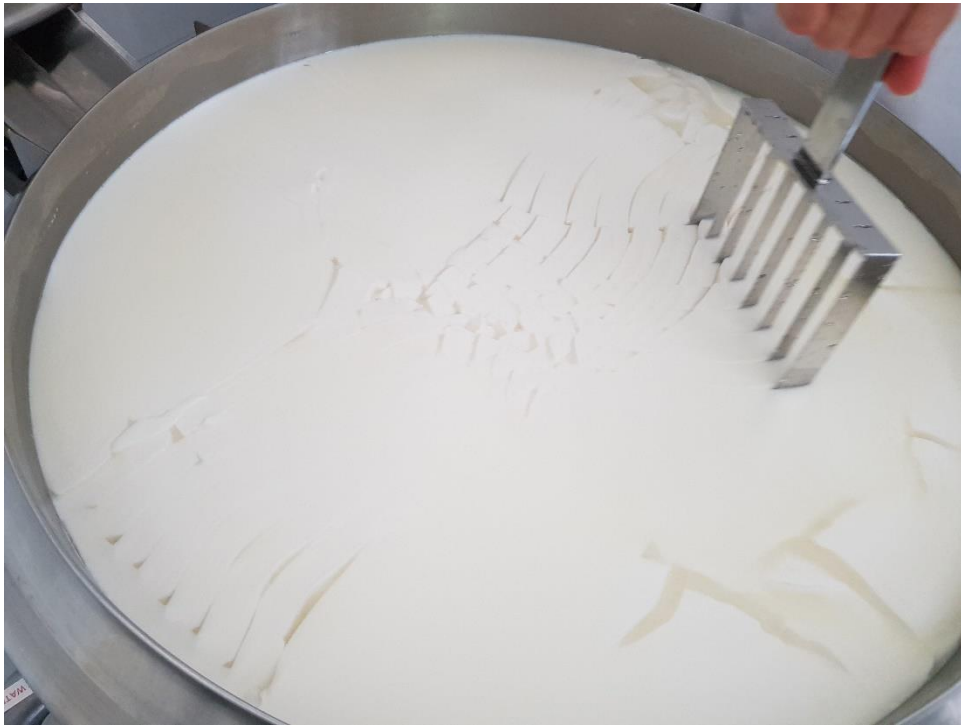
**Slika 3.1.2.** Dodavanje mljekarskih kultura

Sirenje mlijeka završilo je kada je postignuta određena čvrstoća gruša, što je provjereno uranjanjem ruke u grušu i podizanjem gruša, pri čemu on puca, a na mjestu pukotine stjenke gruša su glatke, dok je sirutka bistre zelene-žute boje (Slika 3.1.3.). Sirenje je trajalo 50 - 60 minuta nakon čega je gruša rezan sirarskom harfom (Slika 3.1.4.) do zrna oštih rubova veličine lješnjaka/oraha (Slika 3.1.5.).



**Slika 3.1.3.** Provjera čvrstoće gruša i boje sirutke





**Slika 3.1.4.** Rezanje sirnog gruša sirarskom harfom



**Slika 3.1.5.** Sirno zrno

Sirno zrno dogrijavalo se do 39° uz stalno miješanje 15 minuta (Slika 3.1.6.). Nakon postizanja temperature 39°C, sirno zrno se sušilo na toj temperaturi 30 minuta uz stalno miješanje. Nakon završetka sušenja sirnog zrna, sadržaj iz sirarskog kotla prebačen je u kalupe s ciljem odvajanja sirutke (Slika 3.1.7.).



**Slika 3.1.6.** Sušenje sirnog zrna



**Slika 3.1.7.** Prebacivanje sirnog zrna i sirutke u kalupe

Sir je prešan ukupno 2 sata uz okretanje i mijenjanje težine utega: 20 minuta s malim utegom, 30 minuta s velikim utegom, 60 minuta s 2 velika utega, 20 minuta bez mrežice sa malim utegom (Slika 3.1.8.). Nakon prešanja potrebno je okrenuti sireve i pustiti ih u kalupu dok se pH vrijednost ne spusti do 5,4 - 5,5. Slika 3.1.9. prikazuje izgled sireva nakon prešanja.



**Slika 3.1.8.** Prešanje sira



**Slika 3.1.9.** Sirevi nakon postupka prešanja

Nakon postizanja navedene pH vrijednosti slijedilo je suho soljenje sireva (s 3,5 % soli), utrljavanjem soli po površini sira (Slika 3.1.10.). Sljedeći dan sirevi su oprani i posloženi na suhu čistu krpu (Slika 3.1.11.).



**Slika 3.1.10.** Soljenje sira



**Slika 3.1.11.** Pranje sireva po završetku soljenja

Zrenje sira prve grupe sireva, uz njegu sira, trajalo je 60 dana na polici (Slika 3.1.12.), dok se druga skupina nakon 10 dana zrenja na polici položila u mješavinu mljetskog maslinovog i komercijalnog suncokretovog ulja (50:50), te je zrenje u ulju trajalo 50 dana (3.1.13.). Temperatura u zrioni iznosila je 15-17°C, a relativna vlaga zraka 70-80%.



**Slika 3.1.12.** Zrenje sira na zraku (policama)



**Slika 3.1.13.** Zrenje sira u ulju

## 3.2 Analize kemijskog sastava i fizikalnih svojstava kozjeg sira

Analize kemijskog sastava i fizikalnih svojstava sira provedene su u Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode Zavoda za mljekarstvo Sveučilišta u Zagrebu Agronomski fakultet.

Provedene su sljedeće analize:

- Određivanje udjela suhe tvari gravimetrijskom metodom (HRN EN ISO 5534),
- Određivanje udjela mliječne masti metodom prema Van Guliku (HRN ISO 5534),
- Određivanje udjela proteina metodom po Kjeldahlu (HRN EN ISO 8968-1:2014),
- Određivanje udjela soli metodom po Volhardu,
- Određivanje pH-vrijednosti potenciometrijskom metodom

## 3.3 Određivanje senzornih svojstava sira

Senzorsko ocjenjivanje sireva provedeno je od strane panel skupine od 5 stručnih ocjenjivača koristeći sustav bodovanja s maksimalnom ocjenom 20 prema metodologiji opisanoj u normama HRN ISO 22935-1, HRN ISO 22935-2 i HRN ISO 22935-3. Ocjenjivala su se svojstva sira: vanjski izgled, struktura, presjek, boja, miris i okus.

Ocjenjivački raspon za isto svojstvo između ocjenjivača iznosio je 0,25 bodova, što znači da za svako odstupanje od standardnih svojstava sira, ocjenjivač umanjuje ukupan broj bodova za 0,25 odnosno 0,5 itd. Između svih ocjenjivača, razlika između pojedinih svojstava ne smije biti veća od 1. Na temelju postignutih pojedinačnih ocjena, izračunava se prosječan broj bodova za pojedino svojstvo i ukupan zbroj bodova za sva svojstva. Ocjenjivački list prikazan je na slici (Slika 3.3.1).

Prije same provedbe ocjenjivanja vršilo se šifriranje uzoraka kako bi se prikrio identitet sira i zadržala nepristranost ocjenjivača (Slika 3.3.2.). Tijekom ocjenjivanja za neutralizaciju okusa korišteni su kruh, jabuka, badem, voda i vino.

OCJENJIVANJE KAKVOĆE PREHRAMBENIH PROIZVODA -MLIJEKO I MLIJEČNI PROIZVODI

**OCJENJIVAČKI LIST ZA TVRDE, POLUTVRDE I MEKANE SIREVE**

Datum: \_\_\_\_\_

Vrsta sira: \_\_\_\_\_

Karakteristika	Najviši broj bodova	<u>Postignuti broj bodova</u>				
		ŠIFRA UZORKA				
izgled	2					
boja	1					
Stanje (struktura) tijesta	2					
presjek	3					
miris	2					
okus	10					
UKUPNO	20					

Ocjenjivački raspon je 0.25 bodova.

Potpis ocjenjivača: \_\_\_\_\_

**Slika 3.3.1.** Ocjenjivački list za ocjenjivanje senzorske kvalitete kozjeg sira



**Slika 3.3.2.** Šifriranje uzoraka prije ocjenjivanja



### **3.4 Statistička obrada podataka**

Statistička obrada podataka provedena je primjenom statističkog programa SPSS Statistic (2012). Kako bi se utvrdio utjecaj čuvanja polutvrdog kozjeg sira u ulju na njegov fizikalno-kemijski sastav i senzorna svojstva primijenjen je t-test.

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1 Promjene fizikalno-kemijskog sastava kozjeg sira tijekom zrenja na zraku i u ulju te utjecaj zrenja polutvrđog kozjeg sira u ulju na fizikalno-kemijski sastav sira

Tablica 4.1.1. Promjene sadržaja suhe tvari tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

Suha tvar (g/100 g)		
Vrijeme zrenja (dani)	Tretman 1	Tretman 2
0	52,91± 0,22 <sup>a</sup>	52,91± 0,58 <sup>a</sup>
10	59,37± 0,25 <sup>b</sup>	59,37± 0,60 <sup>b</sup>
20	63,46± 0,37 <sup>c</sup>	60,54± 0,63 <sup>b</sup>
30	65,51± 0,30 <sup>d</sup>	60,09± 0,60 <sup>b</sup>
45	66,96± 0,35 <sup>d</sup>	60,33± 0,63 <sup>b</sup>
60	69,24± 0,37 <sup>e</sup>	60,47± 0,63 <sup>b</sup>

Tretman 1= 60 dana zrenja na zraku; Tretman 2=10 dana zrenja na zraku+50 dana zrenja u ulju  
<sup>a, b, c, d, e</sup> vrijednosti u istom stupcu označene različitim slovima značajno se razlikuju (P<0,05)

Tablica 4.1.1. prikazuje promjene sadržaja suhe tvari tijekom zrenja sira u ulju i na polici. Sadržaj suhe tvari sira koji je zrio na polici, do kraja zrenja značajno se povećao (P<0,05) za 16,33 g/100 g sira odnosno za 30,86%. Suprotne tome, sadržaj suhe tvari tijekom zrenja sira u ulju nije se značajno mijenjao te se zadržao na gotovo istoj vrijednosti od dana uranjanja sira u ulje do kraja zrenja. Sadržaj suhe tvari u siru koji je zrio u ulju povećao se za 7,56 g/100 g sira odnosno za 14,29%. Ulje kao medij za zrenje sprečava navedeni gubitak vode. Slično su utvrdili Tudor Kalit i sur. (2012) za kožu kao medij za zrenje sira iz mišine, sira koji zrije u janjećoj koži. Sadržaj suhe tvari tijekom 60 dana zrenja sira iz mišine porastao je za 15,39 g/100 g sira odnosno za 29,16%, a u kontrolnom siru porast je znatno veći te iznosi 22,54 g/100 g sira odnosno za 42,71% (Tudor Kalit i sur., 2012). Zbog polupropusnosti kože gubitak vode tijekom zrenja sira u janjećoj koži je veći u odnosu na zrenje u ulju, jer koža je polupropusni medij, te se jedan dio vode tijekom zrenja gubi, za razliku od zrenja sira u ulju. Sir koji je zrio u ulju prema sadržaju suhe tvari u siru pripada skupini tvrdih sireva, dok sir koji je zrio na polici pripada skupini jako tvrdih sireva.

**Tablica 4.1.2.** Promjene sadržaja mliječne masti tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

Mliječna mast (g/100 g)		
Vrijeme zrenja (dani)	Tretman 1	Tretman 2
0	26,92± 0,80 <sup>a</sup>	26,92± 0,80 <sup>a</sup>
10	31,92± 0,81 <sup>b</sup>	31,92± 0,81 <sup>b</sup>
20	34,75± 0,80 <sup>c</sup>	31,79± 0,80 <sup>b</sup>
30	36,08± 0,81 <sup>d</sup>	32,25± 0,80 <sup>b</sup>
45	37,05± 0,81 <sup>de</sup>	32,58± 0,80 <sup>b</sup>
60	38,08± 0,80 <sup>e</sup>	32,75± 0,80 <sup>b</sup>

Tretman 1= 60 dana zrenja na zraku; Tretman 2=10 dana zrenja na zraku+50 dana zrenja u ulju  
<sup>a, b, c, d, e</sup> vrijednosti u istom stupcu označene različitim slovima značajno se razlikuju (P<0,05)

Tablica 4.1.2. prikazuje promjene sadržaja mliječne masti tijekom zrenja sira u ulju i na polici. Sadržaj mliječne masti sira koji je zrio na polici, do kraja zrenja značajno se povećao (P<0,05) za 11,16 g/100 g sira odnosno za 41,46%. Suprotno tome, sadržaj mliječne masti tijekom zrenja sira u ulju nije se značajno mijenjao od dana uranjanja sira u ulje do kraja zrenja. Sadržaj mliječne masti u siru koji je zrio u ulju povećao se za 5,83 g/100 g sira odnosno za 21,66%. Sadržaj mliječne masti tijekom 60 dana zrenja sira iz mišine porastao je za 8,29 g/100 g sira odnosno za 28,59%, a u kontrolnom siru porast je veći, te iznosi 12,77 g/100 g sira odnosno za 44,03% (Tudor Kalit i sur., 2012). Sadržaj mliječne masti od uranjanja sira do kraja zrenja gotovo je jednak, jer ulje kao medij za zrenje sprječava gubitak vlage iz sira, dok kod sira iz mišine sadržaj mliječne masti se povećao zbog djelomične propusnosti kože. Sadržaj mliječne masti u siru možemo povezati sa sastavom mlijeka, stupnjem laktacije, postupkom proizvodnje sira ili upravljanjem farmom (Tudor Kalit i sur. 2014). Sir koji je zrio u ulju po sadržaju masti u suhoj tvari pripada skupini punomasnih sireva kao i sir koji je zrio na polici.

**Tablica 4.1.3.** Promjene sadržaja proteina tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

Proteini (g/100 g)		
Vrijeme zrenja (dani)	Tretman 1	Tretman 2
0	20,36± 0,18 <sup>a</sup>	20,36± 0,18 <sup>a</sup>
10	22,75± 0,21 <sup>b</sup>	22,75± 0,21 <sup>b</sup>
20	24,13± 0,22 <sup>c</sup>	22,78± 0,28 <sup>b</sup>
30	24,31± 0,22 <sup>c</sup>	22,90± 0,28 <sup>b</sup>
45	24,78± 0,20 <sup>c</sup>	23,19± 0,28 <sup>b</sup>
60	26,13± 0,22 <sup>d</sup>	23,35± 0,28 <sup>b</sup>

Tretman 1= 60 dana zrenja na zraku; Tretman 2=10 dana zrenja na zraku+50 dana zrenja u ulju  
<sup>a, b, c, d</sup> vrijednosti u istom stupcu označene različitim slovima značajno se razlikuju (P<0,05)

Tablica 4.1.3 prikazuje promjene sadržaja proteina tijekom zrenja sira u ulju i na polici. Sadržaj proteina sira koji je zrio na polici, do kraja zrenja značajno se povećao (P<0,05) za 5,77 g/100 g sira odnosno za 28,34%. Suprotno tome, sadržaj proteina tijekom zrenja sira u ulju nije se značajno mijenjao od dana uranjanja sira u ulje do kraja zrenja. Sadržaj proteina u siru koji je zrio u ulju povećao se za 2,99 g/100 g sira odnosno za 14,69%. Sličan trend navode Tudor Kalit i sur. (2014). Porast sadržaja proteina tijekom 60 dana zrenja kontrolnog sira (33,54%) veći je u odnosu na porast sadržaja proteina tijekom zrenja sira u mišini (26,30%). To se može prepisati specifičnim uvjetima zrenja u životinjskoj koži koja ima zaštitnu ulogu odnosno smanjuje gubitak vlage tijekom zrenja (Rako i sur., 2019). Sadržaj proteina je izravno povezan sa sadržajem vlage u siru (Tudor Kalit i sur., 2014). Ulje tijekom zrenja zaustavlja gubitak vlage iz sira, pa sadržaj proteina nije značajno promijenjen, dok se kod sira iz mišine sadržaj proteina povećao zbog permeabilnosti kože kod koje se jedan dio vlage gubi. Sadržaj proteina u siru možemo povezati s sastavom/vrstom mlijeka, stupnjem laktacije, postupkom proizvodnje sira ili upravljanjem farmom (Tudor Kalit i sur., 2014).

**Tablica 4.1.4.** Promjene pH vrijednosti tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

pH		
Vrijeme zrenja (dani)	Tretman 1	Tretman 2
0	5,31± 0,02 <sup>a</sup>	5,31± 0,02 <sup>ac</sup>
10	5,19± 0,01 <sup>bc</sup>	5,19± 0,01 <sup>b</sup>
20	5,16± 0,01 <sup>b</sup>	5,22± 0,01 <sup>b</sup>
30	5,18± 0,01 <sup>bc</sup>	5,25± 0,01 <sup>bc</sup>
45	5,22± 0,01 <sup>c</sup>	5,34± 0,01 <sup>a</sup>
60	5,42± 0,01 <sup>d</sup>	5,48± 0,01 <sup>d</sup>

Tretman 1= 60 dana zrenja na zraku; Tretman 2=10 dana zrenja na zraku+50 dana zrenja u ulju  
<sup>a, b, c, d</sup> vrijednosti u istom stupcu označene različitim slovima značajno se razlikuju ( $P<0,05$ )

Tablica 4.1.4. prikazuje promjene pH vrijednosti tijekom zrenja sira u ulju i na polici. Unutar oba tretmana vidljiva je značajna ( $P<0,05$ ) promjena pH vrijednosti. Sadržaj pH vrijednosti sira koji je zrio na polici, do kraja zrenja značajno se povećao ( $P<0,05$ ) za 2,07%, a kod sira koji je zrio u ulju vrijednost se povećala za 3,20%. Udio vode u siru ima direktan utjecaj sa vrijednosti pH sira. Veći sadržaj vode u siru rezultira intenzivnijim proteolitičkim promjenama, te je veći porast pH vrijednosti sira koji zrije u ulju u odnosu na sir koji zrije u kori. Tijekom zrenja, povećanje pH vrijednosti sira povezano je sa smanjenjem stvaranja mliječne kiseline iz zaostale laktoze u siru (Akin i sur., 2003). Nakupljanjem produkata proteolize, kao što su aminokiseline i amonijak dovodi do povećanja pH (Franco i sur., 2001). Tudor Kalit i sur. (2012) navode da pH vrijednost na kraju zrenja sira iz mišine iznosila 5,08, dok je u našem istraživanju iznosila 5,48. Veća pH vrijednost kod sira u ulju u odnos na sir iz mišine rezultat je intenzivnije proteolize, odnosno većeg sadržaja zaostale vode u siru sa zrenjem u ulju u odnosu na sir sa zrenjem u mišini.

**Tablica 4.1.5.** Promjene sadržaja soli tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

Sol (g/100 g)		
Vrijeme zrenja (dani)	Tretman 1	Tretman 2
0	0,95± 0,01 <sup>a</sup>	0,95± 0,11 <sup>a</sup>
10	0,97± 0,01 <sup>a</sup>	0,97± 0,10 <sup>a</sup>
20	1,08± 0,05 <sup>a</sup>	0,98± 0,11 <sup>a</sup>
30	1,15± 0,05 <sup>ab</sup>	1,05± 0,10 <sup>a</sup>
45	1,35± 0,10 <sup>bc</sup>	1,10± 0,10 <sup>a</sup>
60	1,44± 0,10 <sup>c</sup>	1,15± 0,08 <sup>a</sup>

Tretman 1= 60 dana zrenja na zraku; Tretman 2=10 dana zrenja na zraku+50 dana zrenja u ulju  
<sup>a, b, c</sup> vrijednosti u istom stupcu označene različitim slovima značajno se razlikuju (P<0,05)

Tablica 4.1.5. prikazuje promjene sadržaja soli tijekom zrenja sira u ulju i na polici. Sadržaj soli sira koji je zrio na polici, do kraja zrenja značajno se povećao (P<0,05) za 0,49 g/100 g sira odnosno za 51,58%. Suprotne tome, sadržaj soli tijekom zrenja sira u ulju nije se značajno mijenjao od dana uranjanja sira u ulje do kraja zrenja. Sadržaj soli u siru koji je zrio u ulju povećao se za 0,2 g/100 g sira odnosno za 21,02%. Tijekom prvih 10 dana uočeno je značajno (P<0,05) povećanje udjela soli što je povezano s intenzivnim gubitkom vlage na početku zrenja, a od uranjanja sireva u ulje dokraja zrenja sadržaj soli je gotovo nepromijenjen jer ulje sprječava gubitak vlage iz sira. Sadržaj soli tijekom 60 dana zrenja sira iz mišine porastao je za 2,16 g/100 g sira, a u kontrolnom siru porast iznosi 2,84 g/100 g sira (Tudor Kalit i sur., 2012). Usporedbom dva medija za zrenje sira, ulja i mišine uočava se da sadržaj soli u siru iz mišine ima veći porast u odnosu na sir koji je zrio u ulju, što je posljedica veće propusnosti vlage kod kože u odnosu na ulje.

**Tablica 4.1.6.** Utjecaj načina zrenja polutvrdog kozjeg sira (na zraku ili u ulju) na fizikalno kemijski sastav sira

Parametar	Tretman 1	Tretman 2	Prosječna standardna greška	P vrijednost
Mliječna mast (g/100g)	38,08	32,75	0,40	0,01
Proteini (g/100g)	26,13	23,35	0,19	0,01
Suha tvar (g/100g)	69,24	60,47	0,84	0,01
Mliječna mast u suhoj tvari (g/100g)	55,00	54,21	0,95	0,45
Sol (g/100g)	1,44	1,15	0,20	0,23
pH	5,42	5,48	0,02	0,04

Tretman 1 (kontrolni sir)= 60 dana zrenja na zraku; Tretman 2=10 dana zrenja na zraku+50 dana zrenja u ulju

Tablica 4.1.6. prikazuje značajan ( $P=0,01$ ) utjecaj ulja kao medija za zrenje na sadržaj suhe tvari, mliječne masti, proteina, sol te pH vrijednost sira. Sir koji je zrio u ulju u odnosu na sir koji je zrio na polici ima značajno ( $P=0,01$ ) manji sadržaj suhe tvari, mliječne masti, proteina i soli jer ulje kao medij za zrenje sprječava gubitak vlage iz sira, dok je pH vrijednost značajno veća ( $P=0,01$ ) zbog intenzivnije proteolize. Proteolizom se mijenja matriks sira, ima važnu ulogu u promijeni teksture sirnog gruša zbog razgradnje proteinske mreže, pri čemu se smanjuje količina slobodne vode i povećava pH vrijednost (Havranek i sur., 2014). Aktivnost vode u siru uglavnom je određena dvama parametrima: vlagom i sadržajem soli (Choisy i sur., 2000). Općenito veći udio vode znači veću aktivnost vode u siru što dovodi do većeg intenziteta proteolize (Kalit i sur., 2016).

## 4.2 Utjecaj ulja na senzorska svojstva sira

**Tablica 4.2.1.** Utjecaj načina zrenja polutvrdog kozjeg sira (na zraku ili u ulju) na senzorska svojstva sira

Parametar	Tretman 1	Tretman 2	Prosječna standardna greška	P vrijednost
Izgled	1,96	1,85	0,04	0,03
Boja	0,88	0,94	0,04	0,20
Struktura	1,55	1,84	0,04	0,01
Presjek	2,61	2,74	0,04	0,03
Miris	1,91	1,74	0,04	0,01
Okus	9,11	9,33	0,12	0,01
Ukupno	18,01	18,49	0,14	0,05

Tretman 1= 60 dana zrenja na zraku; Tretman 2=10 dana zrenja na zraku+50 dana zrenja u ulju

Tablica 4.2.1. prikazuje utjecaj ulja na senzorska svojstva sira. Uočene su značajne razlike između kontrolne grupe i sireva s zrenjem u ulju za vanjski izgled, strukturu, presjek, miris, okus ( $P < 0,05$ ) i ukupnu ocjenu senzorskih svojstava ( $P = 0,05$ ). Ulje kao medij za zrenje poboljšalo je senzorska svojstva sira. Zbog dehidracije, količina proteina i masti se povećava tijekom zrenja kontrolnog sira što u konačnici utječe na senzorska svojstva sira (Manuelian i sur. 2017), dok se kod sira koji zrije u ulju sadržaj suhe tvari nije značajno mijenjao, te je posljedica toga bolja senzorska ocjena. Sir koji zrije u ulju pripada skupini sireva s intenzivnim i brzim biokemijskim promjenama tijekom zrenja što rezultira specifičnim karakteristikama okusa i teksture. Sirevi s visokim sadržajem vode razvijaju intenzivnu aromu pomoću vrlo aktivne sekundarne mikroflore (Havranek i sur., 2014). Kao posljedica intenzivnije proteolize okus i struktura sira su bolje ocijenjeni kod sira sa zrenjem u ulju. Na bolju ocjenu strukture sira koji je zrio u utjecao je veći sadržaj vode. Ulje kao medij za zrenje spriječilo je gubitak vode, te je sir nakon zrenja postao mekši, dok je kontrolni sir imao kompaktnu strukturu i bio je suh.



## 5. Zaključak

Čuvanje kozjeg sira u ulju pozitivno utječe na fizikalno-kemijski sastav sira, a time i na njegova senzorska svojstva. Sir koji je zrio u ulju u odnosu na sir koji je zrio na zraku ima manji sadržaj suhe tvari, mliječne masti, proteina i soli jer ulje kao medij za zrenje sprječava gubitak vlage iz sira, dok je pH vrijednost veća zbog intenzivnije proteolize.

S obzirom da je senzorsko ocjenjivanje pokazalo da sir koji zrije u ulju ima veće pojedinačne i ukupnu ocjenu senzorskih svojstava, za zaključiti je da se čuvanjem polutvrdog kozjeg sira u ulju može omogućiti njegova konzumacija u razdobljima godine kada nema proizvodnje kozjeg mlijeka zbog sezonskog ciklusa laktacije koza. Ovo je od posebne važnosti za proizvođače kozjeg sira zbog povećanog interesa potrošača tijekom cijele godine bez obzira na sezonu.

## 6. Popis literature

1. Akin N., Aydemir S., Kocak C., Yildiz M. A. (2003). Changes of free fatty acid contents and sensory properties of white pickled cheese during ripening. *Food Chemistry*. 80: 77–83.
2. Antunac N., Mikulec N. (2018). Senzorska svojstva mlijeka i mliječnih proizvoda. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet. Zagreb.
3. Antunac N., Samaržija D. (2000). Proizvodnja, sastav i osobine kozjeg mlijeka. *Mljekarstvo*. 50 (1): 53-66.
4. Barukčić I., Tudor Kalit M. (2019). Origin, production and specificities of Croatian traditional cheeses. U: *Cheeses around the world, types, production, properties and cultural and nutritional relevance* (Ur. De Pinho Ferreira Guiné R., Dos Reis Correia P. M., Ferrão A. C.). Nova Science Publishers. New York. 153–182.
5. Bhattarai R. R. (2014). Importance of Goat Milk. *Journal of Food Science and Technology Nepal*. 7 (0): 107-111.
6. Boza S., Muñoz J. (2016). Traditional food products and trade: exploring the linkages. University of Chile. Working paper no. 17/2016.
7. Božanić R., Lisak Jakopović K., Barukčić I. (2018). Vrste mlijeka. Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb.
8. Božanić R., Tratnik L., Drgalić, I. (2002). Kozje mlijeko: karakteristike i mogućnosti. *Mljekarstvo*. 52 (3): 207-237.
9. Ceylan Z. G., Caglar A., Cakmakci S. (2007). Some physicochemical, microbiological and sensory properties of tulum cheese produced from ewe's milk via modified method. *International Journal of Dairy Technology*. 60: 191-196.
10. Cheng Y. H., Chen S. D., Weng C. F. (2006). Investigation of goat's milk adulteration with cow's milk by PCR. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*. 19 (10): 1503 – 1507.
11. Choisy C., Desmazeaud M., Gripon G., Lambert J., Lenoir G. (2000). The biochemistry of ripening. U: *Cheesemaking from Science to Quality Assurance* (ur. Eck A., Gillis J.. Paris, Lavoisier Publishing Inc. 82-151.
12. Collins Y.F., McSweeney P.L.H., Wilkinson M.G. (2003). Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge. *International Dairy Journal* 13: 841-866.
13. Delplanque B. (2000). The nutritional value of sunflower oils: linoleic sunflower seeds and seeds with high oleic content. *Oleagineux Corps Gras Lipides*. 7: 467-472.
14. Dimić E. (2000). Kontrola kvaliteta hladno presovanih ulja. *Acta periodica technologica*. 31: 165-174.
15. Dozet N. (1973). Sastav kozjeg mlijeka, proizvoda od kozjeg mlijeka i njihova hranidbena vrijednost. *Mljekarstvo*. 23 (1): 19-23.
16. Filipczak-Fiutak M., Pluta-Kubica A., Domagała J., Duda I., Migdał W. (2021). Nutritional value and organoleptic assessment of traditionally smoked cheeses made from goat, sheep and cow's milk. *PloS one*. 16 (7): e0254431.

17. Filipović Dermić Z., Mikulec N., Bendelja Ljoljić D. i Antunac N. (2014). Terapijska i zdravstvena svojstva kozjeg mlijeka. *Mljekarstvo*. 64 (4): 280-286.
18. Fox P. F., Guinee T. P., Cogan T. M., McSweeney P. L. H. (2017). *Fundamentals of cheese science (second edition)*. Springer, New York. SAD.
19. Franco I., Prieto B., Urdiales R., Fresno J. M., Carballo J. (2001). Study of the biochemical changes during ripening of Ahumado de Aliva cheese: a Spanish traditional variety. *Food Chemistry*. 74: 463–469.
20. Getaneh G., Mebrat A., Wubie A., Kendie H. (2016). Review on goat milk composition and its nutritive value. *Journal of Nutrition and Health Sciences*. 3(4): 1-10.
21. Gomez A.H., Wang J., Hu G., Pereira A.G. (2006). Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity. *Sensors and Actuators B Chemical*. 113(1): 347-353.
22. Gregurek L.J. (2015). *Proizvodnja sireva-teorija i praksa*, Probiotik d.o.o, Zagreb.
23. Guinee P. T. (2004). Salting and role of salt in cheese. *International Journal of Dairy Technology*. 57: 99-109.
24. Haenlein G. F. (2004). Goat milk in human nutrition. *Small Ruminant Research*. 51(2): 155–163.
25. Havranek J., Kalit S., Antunac N., Samaržija D. (2014). *Sirarstvo*. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.
26. HRN EN ISO 5534 (2008). Sir i topljeni sir - Određivanje sadržaja suhe tvari (Referentna metoda). Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska.
27. HRN EN ISO 8968-1 (2014). Mlijeko - Određivanje sadržaja dušika -- 1. dio: Kjeldahlovo načelo i izračunavanje sirovih proteina. Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska.
28. HRN ISO 22935-3 (2009). Mlijeko i mliječni proizvodi - Senzorske analize -- 3. dio: Upute o metodi za ocjenu sukladnosti sa specifikacijom proizvoda za senzorska svojstva određena bodovanjem. Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska.
29. HRN ISO 3433 (2009). Sir - Određivanje udjela masti - Van Gulikova metoda. Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska.
30. Kabaran S. (2018). Olive Oil: Antioxidant Compounds and Their Potential Effects over Health. *Functional Foods*. InTechOpen. <https://www.intechopen.com/chapters/63575> pristup 05.05.2023.
31. Kalit S. (2002). Zrenje sireva, Četvrto savjetovanje uzgajivača ovaca i koza u Republici Hrvatskoj, Varaždinske toplice, 47 – 56.
32. Kalit S. (2015). Opće sirarstvo. U: *Sirarstvo u teoriji i praksi* (ur. Matijević B.). Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, Hrvatska, 29-45.
33. Kalit S., Matić A., Salajpal K., Sarić Z., Tudor Kalit M. (2016). Proteolysis of Livanjski cheese during ripening. *Journal of Central European Agriculture*. 17(4): 1320-1330.
34. Kantoci D. (2006). Maslina. *Glasnik zaštite bilja*. 29(6): 4-14
35. Kelly M., Fox P. F. (1996): Effect of salt-in-moisture on proteolysis in Cheddar type cheese. *Milchwissenschaft*. 51: 498-501.
36. Kirin S. (2016): *Sirarski priručnik*. Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb.

37. Kostadinovic-Velickovska S., Mitrev S. (2013). Characterization of fatty acid profile, polyphenolic content and antioxidant activity of cold pressed and refined edible oils from Macedonia. *Journal of Food Chemistry and Nutrition*. 1(1): 16-21.
38. Kunz C., Rudloff S., Baier W., Klein N., Strobel S. (2000): Oligosaccharides in human milk: Structural, functional and metabolic aspects. *Annual Review in Nutrition*. 20: 699-722.
39. Lahne J. (2016). Aroma. U: *The Oxford Companion to Cheese* (Ur. Donnelly C.). Oxford University Press, New York, 39 – 40.
40. Lukač Havranek J. (1995). Autohtoni sirevi. *Mljekarstvo*. 45 (1): 19-37.
41. Lukač Havranek J., Hadžiosmanović M., Samaržija D., Antunac N. (2000). Prehrambena svojstva mediteranskih sireva. *Mljekarstvo*. 50 (2): 141-150.
42. Manuelian C.L., Curro S., Penasa M., Cassandro M., De Marchi D. (2017). Characterization of major and trace minerals, fatty acid composition, and cholesterol content of Protected Designation of Origin cheeses. *Journal of Dairy Science*. 100 (5): 3384-3385.
43. Martinez-Ferez A., Rudloff S., Guadix A., Henkel C. A., Pohlentz G., Boza J. J., Guadix E. M., Kunz C. (2005). Goat's milk as a natural source of lactosederived oligosaccharides: isolation by membrane technology. *International Dairy Journal*. 16: 173-181.
44. McSweeney P. L. H. (2004). *Biochemistry of cheese ripening*. *International Journal of Dairy Technology*. 57(2-3): 127–144.
45. McSweeney P. L. H. (2022). *Biochemistry of Cheese Ripening*. *Encyclopedia of Dairy Sciences*, 22–29.
46. McSweeney P. .L. H, Sousa M.J. (2000). Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening: A review. *Lait*. 80: 293-324.
47. McSweeney P. L. H (2004). *Biochemistry of cheese ripening*. *International Journal of Dairy Technol*. 57: 127- 144.
48. Mikulec N., Habuš I., Antunac N., Vitale Lj., Havranek J. (2010). Utjecaj peptida i aminokiselina na formiranje arome sira. *Mljekarstvo*. 60: 219-227.
49. Pappa E. C., Kandarakis I., Anifantakis E. M., Zerfiridis G. K. (2006). Influence of types of milk and culture on the manufacturing practices, composition and sensory characteristics of Teleme cheese during ripening. *Food Control*. 17: 570–581.
50. Park Y. W. (2017). *Goat Milk - Chemistry and Nutrition*. *Handbook of Milk of Non-Bovine Mammals*, Blackwell Publishing, Fort Valley, 42–83.
51. Park Y. W. (1994): Hypo-allergenic and therapeutic significance of goat milk. *Small Ruminant Research*. 14: 151-159.
52. Pavičić Ž. (2006). *Mlijeko od mužnje do sira*, *Gospodarski list d.d.*, Zagreb.
53. Perko B. (2015). Najnovija dostignuća u proizvodnji sira U: *Sirarstvo u teoriji i praksi* (ur. Matijević B.). *Veleučilište u Karlovcu*, Karlovac, Hrvatska, 133-147.
54. Popović-Vranješ A., Pihler I., Paskaš S., Krstović S., Jurakić Ž., Strugar K. (2017). Production of hard goat cheese and goat whey from organic goat's milk. *Mljekarstvo*. 67 (3): 177-187.

55. Rabail R., Shabbir M. A., Sahar A., Miecznikowski A., Kieliszek M., Aadil R. M. (2021). An intricate review on nutritional and analytical profiling of coconut, flaxseed, olive, and sunflower oil blends. *Molecules*. 26 (23): 7187.
56. Rako A., Tudor Kalit M., Rako Z., Petrović D., Kalit S. (2019). Effect of composition and proteolysis on textural characteristics of Croatian cheese ripen in a lamb skin sack (Sir iz mišine). *Mljekarstvo*. 69 (1): 21-29.
57. Rong J., Fuxin Z., Yuxuan S., Yuting L., Aiqing Z., Yufang L., Haishuai P., Yuanyuan H., Rong R., Bini W. (2020). Physicochemical and textural characteristics and volatile compounds of semihard goat cheese as affected by starter cultures. *Journal of Dairy Science*. 104: 270-280.
58. Samaržija D. (2015). *Fermentirana mlijeka: Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb*.
59. Sert D., Akin N., Aktumsek A. (2014). Lipolysis in Tulum cheese produced from raw and pasteurized goats' milk during ripening. *Small Ruminant Research*. 121: 351-360.
60. Sousa M. J., Ardo Y., McSweeney P. L. H. (2001). Advances in the study of proteolysis during cheese ripening. *International Dairy Journal*. 11: 327-345.
61. SPSS Statistics (2012). Version 21, Inc. Chicago, SAD.
62. Straková E., Šerman V., Suchý P., Mas N., Staňa J., Večerek V. (2009). Usporedba hranidbene vrijednosti ulja uljarica najčešće korištenih u Europi. *Krmiva*. 51 (5): 243-262.
63. Tratnik LJ., Božanić R. (2012). *Mlijeko i mliječni proizvodi. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb*.
64. Tudor Kalit M., Kalit S., Delaš I., Kelava N., Karolyi D., Kaić D., Havranek J. (2014). Changes in the composition and sensory properties of Croatian cheese in a lamb skin sack (Sir iz mišine) during ripening. *International Journal of Dairy Technology*. 67 (2): 255–264.
65. Tudor Kalit M., Kalit S., Kelava N., Havranek J. (2012). Physicochemical differences between Croatian cheese matured in a lamb skin sack (Sir iz misine) and cheese matured in a rind throughout ripening. *International Journal of Dairy Technology*. 65 (4): 555-560.
66. Turner K.W., Martley F.G., Gilles J., Morris H. A. (1983). Swiss type cheese III. The effect on cheese moisture of varying the rate of acid production by *S. thermophilus*. *Journal of Dairy Science and Technology*. 18: 125–130.
67. Vrdoljak M. (2016). Probiotičke kulture *Lactobacillus plantarum* B i *Lactobacillus lactis* subsp. *lactis* S1 u poboljšanju funkcionalnih svojstava sira iz mišine. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
68. Žanetić M., Gugić M. (2006). Zdravstvene vrijednosti maslinovog ulja. *Pomologia Croatica*. 12 (2): 159-173.

## 7. Prilozi

Popis slika

**Slika 2.2.1.** Shematski prikaz primarnih biokemijskih promjena tijekom zrenja (Izvor: Kalit, 2015)

**Slika 3.1.1.** Odvajanje mehaničkih nečistoća iz kozjeg mlijeka

**Slika 3.1.2.** Dodavanje mljekarskih kultura

**Slika 3.1.3.** Provjera čvrstoće gruša i boje sirutke

**Slika 3.1.4.** Rezanje sirnog gruša sirarskom harfom

**Slika 3.1.5.** Sirno zrno

**Slika 3.1.6.** Sušenje sirnog zrna

**Slika 3.1.7.** Prebacivanje sirnog zrna i sirutke u kalupe

**Slika 3.1.8.** Prešanje sira

**Slika 3.1.9.** Sirevi nakon postupka prešanja

**Slika 3.1.7.** Soljenje sira

**Slika 3.1.8.** Pranje sireva po završetku soljenja

**Slika 3.1.9.** Zrenje sira na zraku (policama)

**Slika 3.1.10.** Zrenje sira u ulju

**Slika 3.3.1.** Ocjenjivački list za ocjenjivanje senzorske kvalitete kozjeg sira

**Slika 3.3.2.** Šifriranje uzoraka prije ocjenjivanja

## Popis tablica

**Tablica 2.1.1.** Sastav, svojstva i energetska vrijednost kravljeg i kozjeg mlijeka (Izvor: Božanić i sur., 2002.)

**Tablica 2.3.1.** Prosječni sastav kozjeg sira (Izvor: Dozet, N. 1973)

**Tablica 4.1.1.** Promjene sadržaja suhe tvari tijekom zrenja sirana zraku i u ulju

**Tablica 4.1.2.** Promjene sadržaja mliječne masti tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

**Tablica 4.1.3.** Promjene sadržaja proteina tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

**Tablica 4.1.4.** Promjene pH vrijednosti tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

**Tablica 4.1.5.** Promjene sadržaja soli tijekom zrenja sira na zraku i u ulju

**Tablica 4.1.6.** Utjecaj načina zrenja polutvrđog kozjeg sira (na zraku ili u ulju) na fizikalno-kemijski sastav sira

**Tablica 4.2.1.** Utjecaj načina zrenja polutvrđog kozjeg sira (na zraku ili u ulju) na senzorska svojstva sira

## **Životopis**

Marin Zadravec rođen u Čakovcu 12. srpnja 1998. godine. Osnovnu školu završio u OŠ Gornji Mihaljevec. Nakon osnovne škole upisao srednju Gospodarsku školu u Čakovcu. Nakon završene srednje upisuje na Visoko gospodarsko učilište u Križevcima smjer Biljne znanosti. Po završetku prediplomskog studija upisuje diplomski studij na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu. Aktivno se koristi računalom i poznaje rad s Microsoft Office alatima. U slobodno vrijeme bavi se šahom, te upravlja Šahovskim klubom Gornji Mihaljevec.