

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ZOOTEHNIKO

Sonja CENCELJ

**KOLIČINA KALCIJA V MEHKEM SIRU V
ODVISNOSTI OD pH VREDNOSTI SIRSINE PRED
SOLJENJEM**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2010

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ZOOTEHNIKO

Sonja CENCELJ

**KOLIČINA KALCIJA V MEHKEM SIRU V ODVISNOSTI OD pH
VREDNOSTI SIRNINE PRED SOLJENJEM**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**CALCIUM CONTENT IN SOFT CHEESE IN RELATION TO pH OF
CURD BEFORE SALTING**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2010

Diplomsko delo je konec univerzitetnega študija kmetijstvo – zootehnika. Naloga je bila opravljena na Katedri za mlekarstvo in Katedri za prehrano, Oddelka za zootehniko Biotehniške fakultete. Poskusno sirjenje smo izvedli v sirarni laboratorija za mlekarstvo, Oddelka za zootehniko, analize sira pa v laboratoriju Katedre za prehrano.

Komisija za dodiplomski študij Oddelka za zootehniko je za mentorja diplomskega dela imenovala prof. dr. Bogdana Perka, za somentorico pa asist. dr. Alenko Levart.

Recenzent: prof. dr. Irena Rogelj

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Ivan ŠTUHEC
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko

Član: prof. dr. Bogdan PERKO
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko

Član: asist. dr. Alenka LEVART
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko

Član: prof. dr. Irena ROGELJ
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddala v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Sonja Cencelj

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 637.3(043.2)=163.6
KG	mleko/mlečni izdelki/mehki siri/kalcij/sirmina/pH
KK	AGRIS Q01/9430
AV	CENCELJ, Sonja
SA	PERKO, Bogdan (mentor)/LEVART, Alenka (somentor)
KZ	SI-1230 Domžale, Groblje 3
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za zootehniko
LI	2010
IN	KOLIČINA KALCIJA V MEHKEM SIRU V ODVISNOSTI OD pH VREDNOSTI SIRMINE PRED SOLJENJEM
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	X, 25 str., 3 pregl., 4 sl., 16 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Količina kalcija v siru je odvisna od intenzivnosti fermentacije med izdelavo. Izdelali smo tri sire mehkega tipa in merili vrednost pH med fermentacijo. Meritve smo izvajali v razmaku ene ure, dokler se fermentacija ni končala. Količino kalcija smo določili s plamensko absorpcijsko spektrometrijo. Sveži sir je v povprečju vseboval 5 do 7 g kalcija na kilogram sira. Suha snov sira je med fermentacijo naraščala ob sočasnem padanju vrednosti pH proti 5. Zniževala se je tudi količina kalcija v suhi snovi sira in dosegla povprečno končno vrednost 11,53 g/kg.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 637.3(043.2)=163.6
CX milk/milk products/soft cheeses/calcium/curd/pH
CC AGRIS Q01/9430
AU CENCELJ, Sonja
AA PERKO, Bogdan (supervisor)/ LEVART, Alenka (co-supervisor)
PP SI-1230 Domžale, Groblje 3
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Animal Science
PY 2010
TI CALCIUM CONTENT IN SOFT CHEESE IN RELATION TO pH OF CURD BEFORE SALTING
DT Graduation Thesis (University studies)
NO X, 25 p., 3 tab., 4 fig., 16 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Calcium content in cheese depends on fermentation intensity during cheese making. We produced a soft type of cheese three times and measured pH value during each fermentation. Measurements were done every hour until the end of fermentation. Calcium content was determined using flame absorption spectrometry. The fresh cheese contained on average 5 to 7 g of calcium on kilogram of cheese. Dry matter increased simultaneously with pH decrease towards 5. Calcium content in dry matter was also decreasing and reached the final average of 11.53 g/kg.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	II
Key Words Documentation (KWD)	III
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 MLEKO IN KALCIJ	2
2.2 IZDELAVA SIRA IN KALCIJ	2
2.3 TEKSTURA SIRA IN KALCIJ	3
2.4 KALCIJ IN VODA V MEHKEM SIRU	5
2.5 KALCIJ V SIRU IN SOLJENJE	5
2.6 VSEBNOST POSAMEZNIH MINERALOV V RAZLIČNIH SIRIH	6
3 MATERIAL IN METODE DELA	7
3.1 MATERIAL	7
3.1.1 Izvor surovine in lokacija sirjenja	7
3.1.2 Sirišče, starterska kultura in oprema	7
3.2 METODE DELA	8
3.2.1 Izdelava mehkega sira in vzorčenje	8
3.2.2 Shranjevanje vzorcev	8
3.3 ANALIZE VZORCEV	10
3.3.1 Homogeniziranje vzorcev	10
3.3.2 Določanje suha snovi	10
3.3.3 Določanje surovega pepela	10

3.3.4	Priprava solnokislinskega izvlečka	11
3.3.5	Določanje kalcija	11
4	REZULTATI	13
4.1	SPREMINJANJE VREDNOSTI pH SIRA MED FERMENTACIJO	13
4.2	ODVISNOST SUHE SNOVI SIRA OD VREDNOSTI pH SIRA	15
4.3	VSEBNOST KALCIJA V MEHKIH SIRIH V ODVISNOSTI OD VREDNOSTI pH SIRNINE	16
4.4	VSEBNOST KALCIJA V SUHI SNOVI SIRA V ODVISNOSTI OD VREDNOSTI pH SIRNINE	17
4.5	KOLIČINA KALCIJA V MEHKEM SIRU V ODVISNOSTI OD VREDNOSTI pH SIRNINE V 3. POSKUSU (IZRAŽENO NA KG ZAČETNE SIRNINE)	18
5	RAZPRAVA	20
6	SKLEPI	22
7	POVZETEK	23
8	VIRI	24
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Vsebnost mineralov v različnih vrstah sira (Cashman, 2002)	6
Preglednica 2: Vsebnost kalcija v mehkih sirih v odvisnosti od vrednosti pH sirnine	16
Preglednica 3: Vsebnost kalcija v suhi snovi v odvisnosti od vrednosti pH sirnine	17

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Shematski prikaz poteka izdelave eksperimentalnih sirov in vzorčenja	9
Slika 2: Spreminjanje vrednosti pH med 14-urno fermentacijo sirov	13
Slika 3: Odvisnost suhe snovi sira od vrednosti pH sira	15
Slika 4: Količina kalcija v siru v odvisnosti od vrednosti pH sirnine v 3. poskusu	18

1 UVOD

Mleko je hrana vsakega novorojenega sesalca. Je popolna hrana, ki daje sposobnost za življenje, saj je hranilno zelo bogata in vsebuje veliko protiteles, ki zagotavljajo odpornost. Novorojencu zagotavlja dober začetek zdravega življenja. Brez mleka pa si tudi kasneje težko predstavljamo življenje. Na naših jedilnikih je praktično vsak dan, v takšni ali drugačni obliki. Mleko lahko pijemo ali pa si privoščimo jogurt, skuto, sirne namaze, sire...

Sir je svež ali zoren, čvrst ali pol čvrst izdelek, ki ga dobimo s tehnološkim postopkom, ki obsega koagulacijo mleka in omogoča izdelavo končnega izdelka enakih fizikalno – kemičnih in senzoričnih lastnosti. Glede na teksturo testa ločimo več tipov sirov: zelo trde, trde, poltrde in mehke sire.

Siri ne predstavljajo le vrsto hrane, ki nam je na voljo za uživanje. So namreč pomemben vir vitaminov (A, D, E, K), aminokislin (valin, levcin...) in mineralov (kalcij, fosfor). Kalcij ni pomemben le s prehranskega vidika, pač pa je tudi pomemben tehnološki dejavnik pri predelavi mleka v sir. Vpliva na koagulacijsko sposobnost mleka in na potek sinereze ter je poglavitni dejavnik oblikovanja senzoričnih lastnosti sira.

Cilj diplomske naloge je bil ugotoviti, kako se med fermentacijo spreminja količina kalcija v mehkem siru in kakšna je njegova količina na koncu fermentacije. Posledica fermentacije je sinereza. Na začetku fermentacije, ki se navadno dogaja med stiskanjem, odteka več sirotke (stiskanje pod lastno težo), ki pa je revna s kalcijem. Na koncu fermentacije je sinereza manjša, odteče manj sirotke, ki pa je bogata s kalcijem.

2 PREGLED OBJAV

2.1 MLEKO IN KALCIJ

Mleko je sestavljeno iz 87,5 % vode in 12,5 % suhe snovi. Suho snov predstavljajo beljakovine, maščobe, encimi, laktoza, vitamini in minerali. Mleko je bogat vir kalcija in fosforja, ki pa sta vezana na kazein in tako vplivata na lastnosti mleka med predelavo. Količina topnega kalcija v mleku vpliva na velikost kazeinskih micel, na stabilnost beljakovin mleka, hitrost encimske koagulacije, čvrstost koaguluma, pridobitek sira in na sposobnost povezovanja maščobnih kroglic (Mavrin in Oštir, 2002).

V surovem mleku je količina kalcija precej stalna (Slanovec, 1982). V povprečju ga je v mleku 0,122 %, spreminja pa se topna oblika kalcija, ki združuje molekularni (v obliki soli) in ionski kalcij in je še posebej pomembna za sirjenje (Slanovec, 1982).

2.2 IZDELAVA SIRA IN KALCIJ

Količina topnega kalcija je odvisna od spremembe temperature in kislosti mleka. Če je temperatura dlje časa visoka oziroma če je temperatura hlajenja zelo nizka, je v mleku manj topnega kalcija. Znižanje količine kalcija pripisujejo vezavi kalcija na fosfate, citrate in kalcij – kazeinat – fosfatni sistem. Če pa se poveča kislost, preideta koloidni anorganski kalcij in koloidni kazeinatni kalcij v topno obliko (Slanovec, 1982).

Če je pH vrednost 6,4 – 6,3, potem kalcij preide v fosfatni koloid in kazeinatni kalcij, v sirotki je takrat majhna količina topnega kalcija. Če se pH zniža na 5,8, preide kalcij iz kazeinata v topno obliko, količina kalcija se v sirotki poveča. Sinereza v začetku poteka pri višjem pH, takrat odteče večina sirotke, ki je revna s kalcijem. Kasneje je kislost večja, v sirotki je več topnega kalcija, vendar pa odteče manj sirotke (Slanovec, 1982).

Za učinkovito delovanje sirišča, je poleg primerne kislosti, temperature in zadostne količine sirišča, potrebna tudi zadostna količina topnega kalcija v mleku (Slanovec, 1982; Tratnik, 1998).

Če mleko preveč in predolgo segrevamo, se spremenijo tudi lastnosti beljakovin, maščobe v mleku, zmanjša se pa tudi količina ionskega in topnega kalcija in fosforja (Slanovec, 1982). Pomanjkanje topnega kalcija v mleku je ovira za encimsko koagulacijo mleka. Vzrok je lahko prehrana krav molznic, daljše segrevanje mleka pri visoki temperaturi ali skladiščenje mleka pod 6 °C. Kalcij se veže na druge spojine ter tako preide v netopno oziroma neaktivno obliko (Mavrin in Oštir, 2002). V surovem mleku ni nikoli pomanjkanja kalcija, pri ovcah le na začetku laktacije, če prehrana ni uravnotežena (Scholz, 1995).

Če mleko torej zaradi različnih razlogov, kot so neprimerna prehrana krav molznic, mastitis, neprimerna toplotna obdelava mleka, ne vsebuje dovolj topnega kalcija, potem ga lahko dodamo v obliki kalcijevega klorida (CaCl_2). Dodamo 20 g CaCl_2 /100 l mleka (Slanovec, 1982). Maksimalna dodana količina CaCl_2 je 0,07 %, ponavadi pa dodajamo 0,02 do 0,03 % (Tratnik, 1998). Raztopino CaCl_2 ponavadi dodajamo pri izdelavi sirov, ki jih delajo iz pasteriziranega dolgotrajno skladiščenega mleka (Mavrin in Oštir, 2002).

Dodatek CaCl_2 za optimizacijo proizvodnje ni potreben, če so vrednost pH, temperatura in koncentracija himozina med koagulacijo ustrezni. Prevelika izguba koloidnega kalcijevega fosfata upočasni sinerezo ter tako zadrži vlago v siru, testo sira pa je moknato. Zato Okigbo in sod. (1985) predlagajo, da bi bilo potrebno v nadaljnjih raziskavah preveriti, če je dodatek CaCl_2 zaradi izločanja koloidnega kalcijevega fosfata iz kazeinskih micel, medtem ko vrednost pH med koagulacijo pada, nujen.

2.3 TEKSTURA SIRA IN KALCIJ

Skupna količina kalcija, vrednost pH in proteoliza so parametri, ki vplivajo na teksturne in fizikalne lastnosti sira. Znižanje skupne količine kalcija vpliva na mehko sira (Lucey in Fox, 1993). Tekstura sira je močno odvisna od sestave mleka, posebno od vsebnosti maščobe, beljakovin, kalcija in pH vrednosti. Na teksturo vpliva količina raztopljenega koloidnega kalcijevega fosfata, ki je prisoten v kazeinskih micelah. Ko vrednost pH pada, se kalcij še hitreje izgubi s sirotko, kot pa fosfat. Razlika v topnosti mineralov, spreminjanje vrednosti pH ter končna vrednost pH sirotke, določajo končno strukturo in teksturo sira. Količina sirotke, ki odteče iz sira, je odvisna od znižanja vrednosti pH, to pa

posledično vpliva na vsebnost vode v siru in na teksturo sira (Fox, 2002). Če je količina kalcija v siru majhna, je testo kratko, drobljivo, blede in pogosto razpokano (Slanovec, 1982).

Zaradi zmanjšanja vsebnosti kalcija se elastičnost in topljivost sira pri segrevanju poveča. (Guinee in sod., 2002; Sheehan in Guinee, 2004; Joshi in sod., 2003). Da je potek sinereze normalen in da dobimo čvrst sir pa je pomembno, da je populacija mlečnokislinskih bakterij optimalna. To pomeni, da moramo imeti na primer za sir Camembert v mililitru mleka približno pet do dvajset milijonov mlečnokislinskih bakterij. Če je populacija mlečnokislinskih bakterij v trenutku, ko dodamo sirišče, previsoka, prihaja do dekalifikacije sirnega testa, ki je potem kratko, belo in kredasto. Če pa je mlečnokislinskih bakterij ob dodatku sirišča premalo, postane testo lepljivo in po okusu kiselkasto (Moser, 1984).

2.4 KALCIJ IN VODA V MEHKEM SIRU

Odstotek skupnega kalcija v siru se manjša z naraščanjem kislosti, saj se kalcij izloča s sirotko (Van Slyke, 1928, cit. po McCammon in sod., 1933). Na splošno je količina kalcija in fosforja višja v trdih sirih, tudi do desetkrat v primerjavi z mehкими siri (Cashman, 2002). Razlika v odstotku kalcija med čedar sirom (trdi sir) in mehкими siri je tudi do desetkrat večja. Pri mehkih sirih se iz mleka v sir prenese 20 odstotkov kalcija, pri čedarju pa kar 80 odstotkov (McCammon in sod., 1933). Mehki siri so revni s kalcijem, kajti končni pH je relativno nizek, to pa pomeni, da se je med sinerezo s sirotko izgubilo veliko kalcija. Pri mehkih sirih z večjo vsebnostjo maščobe je absolutna vsebnost kalcija 0,5 %, če pa to preračunamo na vsebnost beljakovin, je vsebnost kalcija 2 – 2,5 % (Moser, 1984). V mehke sire naj bi prešlo iz mleka le 20 % kalcija in 37 % fosforja. Pri trdih sirih pa naj bi iz mleka prešlo kar 60 do 65 % kalcija in 50 do 60 % fosforja (Slanovec, 1982).

Dekalcifikacija je odvisna od stopnje kislosti odtekajoče sirotke med sinerezo. En liter sirotke s kislostjo 5° SH vsebuje približno 0,55 g kalcija, sirotka s kislostjo 15 ° SH pa vsebuje 1,65 g kalcija (Moser, 1984). V nemastni snovi mehkega sira naj bi bila vsebnost vode med 65 in 73 % (Slanovec, 1982; Scholz, 1995). V mehkih sirih naj bi bilo povprečno med 50 in 65% vode (Scholz, 1995; Rogelj, 1996; Bajt in sod., 1998).

2.5 KALCIJ V SIRU IN SOLJENJE

Vsebnost kalcija in vrednost pH v sirih pa sta pomembna tudi pri soljenju. Višja kot je vrednost pH, več soli se absorbira. To je posledica vsebnosti kalcija v siru. Nižja kot je vrednost pH, več kalcija se bo izgubilo iz kazeinskega kompleksa, kalcij pa bodo zamenjali H⁺ ioni. Če je vrednost pH visoka (6,0 – 5,8), je kalcija v kazeinu dovolj, zato se več natrija lahko zamenja s kalcijevimi ioni v kazeinskem kompleksu. Siri so bolj mehki in lahko med procesom zorenja celo izgubijo obliko. Če je vrednost pH srednja (5,2 – 5,4 – 5,6), je v siru še vedno dovolj kalcija, da se lahko zamenja z natrijevimi ioni, primerna pa je tudi struktura sira. Če pa je vrednost pH nizka (<5,2), se je iz sira izgubilo preveč kalcija, namesto kalcija so v kazeinski kompleks vezani H⁺ ioni, natrijevi ioni se z H⁺ ioni ne morejo zamenjati. Struktura sira je tako čvrsta in lomljiva (Tratnik, 1998).

2.6 VSEBNOST POSAMEZNIH MINERALOV V RAZLIČNIH SIRIH

V preglednici 1 je prikazana vsebnost mineralov v različnih vrstah sira.

Preglednica 1: Vsebnost mineralov v različnih vrstah sira (Cashman, 2002)

Vrsta sira	Vsebnost mineralov (mg/100g)								
	Brie	Čedar	Cream	Cottage	Edamec	Feta	Gauda	Parmezan	Stilton
Natrij	700	670	300	380	1020	1440	910	1090	930
Kalij	100	77	160	89	97	95	91	110	130
Klor	1060	1030	480	550	1570	2350	1440	1820	1410
Kalcij	540	720	98	73	770	360	740	1200	320
Fosfor	390	490	100	160	530	280	490	810	310
Magnezij	27	25	10	9	39	20	38	45	20

Iz preglednice je razvidno, da je sama vsebnost mineralov močno odvisna od vrste sira. Vsebnost kalcija je zdaleč najvišja pri trdem siru parmezanu, najnižja pa pri Cottage siru, ki je mehki sir.

Merdivan in sod. (2004) so med drugim preučili tudi vsebnost kalcija v slanih in topljenih mehkih sirih. Ugotovili so, da je v mehkih sirih okrog 3 g kalcija na kilogram sira.

3 MATERIAL IN METODE DELA

3.1 MATERIAL

3.1.1 Izvor surovine in lokacija sirjenja

Opravili smo tri ločene eksperimente. V prvem in drugem poskusu smo mehke sire izdelovali iz mleka, ki smo ga dobili na farmi Jable, za tretji poskus pa smo mleko dobili s kmetije Cencelj. Sirjenje je potekalo v različnih obdobjih leta. Sirjenja smo izvedli v pilotni sirarni Katedre za mlekarstvo, Oddelka za zootehniko.

3.1.2 Sirišče, starterska kultura in oprema

Pri vseh treh poskusih smo uporabili sirišče CHY-MAX™ Powder Extra (Chr Hansen) in startersko kulturo TH4 (*Streptococcus thermophilus*; Chr Hansen).

Laboratorijska oprema:

- Sirarski kotel: Buchrucker GES.M.B.H (KHW 2000W)
- Termometer: Checktemp 1,mikro-polo
- pH-meter: Mettler Toledo, MB 120
- Inkubator: Kambič I-115
- Tehnica 1: Mettler AT 200
- Tehnica 2: Mettler P1210
- Zamrzovalnik: Gorenje
- Hladilnik: Gorenje
- Laboratorijski homogenizator: Retsch Grindomix GM200
- Sušilnik: Kambič S50C

3.2 METODE DE LA

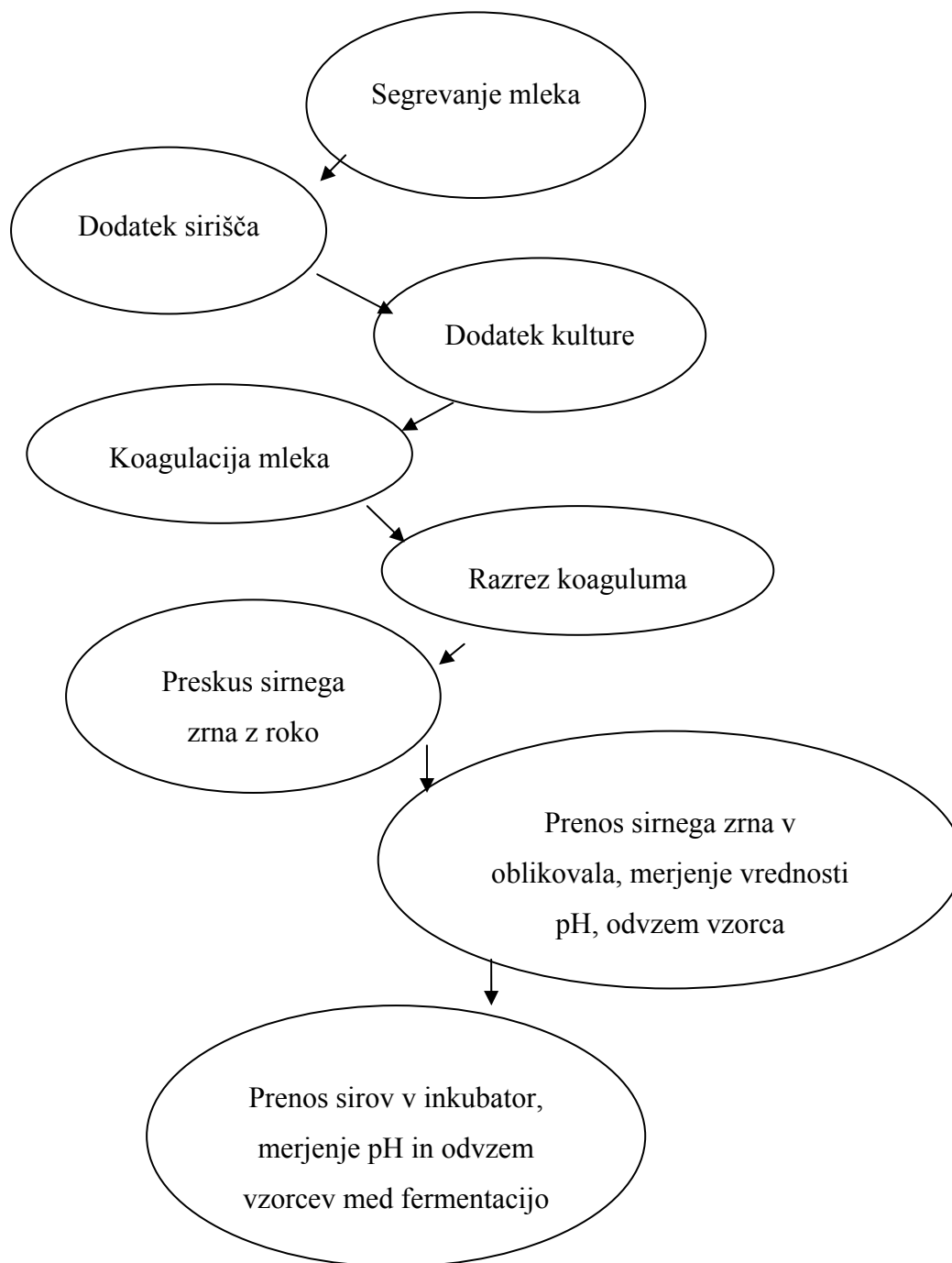
3.2.1 Izdelava mehkega sira in vzorčenje

Opravili smo tri ločene eksperimente. V prvem in drugem poskusu smo za izdelavo sira uporabili 20 litrov mleka, v 3. poskusu pa 10 litrov. Mleko smo segreli na 32 °C, mu dodali sirišče in kulturo ter počakali približno pol ure, da je mleko koaguliralo. Nato smo koagulum razrezali na kocke, v velikosti 2-3 cm ter počakali še približno pol ure, da je sirno zrno postalo kleno (preskus z roko). Nato smo sirna zrna prenesli v oblikovalca, enemu siru izmerili vrednost pH ter odvzeli vzorec. Ostale sire smo prenesli v inkubator (v 1. in 3. poskusu je bila temperatura inkubatorja 30 °C, pri drugem pa 35 °C), da je fermentacija hitreje potekla. Vsako uro smo enemu siru izmerili vrednost pH ter odvzeli vzorec, dokler pH vrednost ni padla na vrednost okrog 5,1. Nato smo končali merjenje vrednosti pH, pustili sire čez noč v inkubatorju ter zjutraj odvzeli zadnji vzorec in izmerili vrednost pH. Pri prvem poskusu smo odvzeli sedem vzorcev, pri drugem osem vzorcev, pri tretjem pa 9 vzorcev sira.

3.2.2 Shranjevanje vzorcev

Vzorci sira iz 1. in 2. poskusa smo dali v polivinilasto vrečko za živila in dali v zamrzovalno skrinjo na temperaturo -20 °C, da so zamrznili ter jih pri tej temperaturi hranili do analize. Vzorce sira 3. poskusa pa smo splastili na plastičnem pladnju, sir razporedili po celotni površini pladnja, ga nato zavili v polivinilasto vrečko za živila ter dali v zamrzovalno skrinjo. Vzorci prvega poskusa so bili zamrznjeni mesec in pol, vzorci drugega in tretjega poskusa pa približno en mesec.

Na sliki 1 je shematsko prikazan potek izdelave in vzorčenja sirov.



Slika 1: Shematski prikaz poteka izdelave eksperimentalnih sirov in vzorčenja

3.3 ANALIZE VZORCEV

3.3.1 Homogeniziranje vzorcev

Vse analize smo izvedli v dveh ponovitvah. Vzorce prvih dveh poskusov smo odtajali čez noč v hladilniku (4 °C), nato smo vzorce homogenizirali v laboratorijskem homogenizatorju (Grindomix, Retsch) pri 6000 obratih na minuto. Pri tretji seriji smo se odločili, da bomo vzorce pred določanjem kalcija liofilizirali. Zmrznjene vzorce smo liofilizirali (liofilizator Alpha-1-4-Christ) in ponovno stehtali. Liofilizirane vzorce smo nato zmleli. Tako pripravljene vzorce smo takoj analizirali.

3.3.2 Določanje suhe snovi

Suho snov v vzorcih 1. in 2. poskusa smo določali tako, da smo v tehtiče najprej dali žličko kvarčnega peska. To smo storili zato, da smo povečali površino, s čimer smo pospešili sušenje. Tehtiče s peskom smo sušili pri 120 °C eno uro, nato smo jih prenesli v eksikator, da so se ohladili. Iz eksikatorja smo vzeli tehtič, ga stehtali, označili, vanj zatehtali 3 – 5 g vzorca (homogeniziranega sira) na štiri decimalna mesta natančno ter vzorec s stekleno palčko zmešali s kvarčnim peskom. Tehtiče z vzorci smo nato čez noč sušili v sušilniku pri 60 °C, zjutraj pa smo dvignili temperaturo sušenja na 105 °C in jih pri tej temperaturi sušili še tri ure. Potem smo jih prenesli v eksikator, da so se ohladili. Tehtiče smo ponovno stehtali. Stehtane tehtiče smo ponovno sušili na 105 °C eno uro, zopet ohladili v eksikatorju ter stehtali. Masa tehtiča se po ponovnem sušenju ni spremenila. Pri tretji seriji vzorcev smo v žarilne lončke zatehtali približno 4 g liofiliziranega vzorca. Vzorce smo postavili v sušilnik ter jih sušili tri ure pri 105 °C (do konstantne mase). Nato smo jih prenesli v eksikator in ko so se ohladili, smo jih stehtali.

3.3.3 Določanje surovega pepela

Kalcij smo določali iz surovega pepela. V žarilni peči smo (čez noč) prežarili žarilne lončke, nato smo jih še vroče prenesli v eksikator, da so se tam ohladili. Ohlajene lončke smo stehtali na analitski tehtnici ter vanje zatehtali približno 10 g vzorca, na štiri decimalna mesta natančno. Žarilne lončke z zatehtami (1. in 2. poskus) smo čez noč

postavili na peščeno kopel in pustili, da je vsa tekočina izparela, vzorec je tudi delno zgorel. Naslednji dan smo vzorce na odprtem ognju segrevali toliko časa, da je vzorec zagorel. Še gorečega smo postavili v žarilno peč na 520 °C in počakali pri odprti peči toliko časa, da so vzorci zgoreli s plamenom. Nato smo vrata peči zaprli in žarili pri 520 °C čez noč. Pri tretji seriji vzorcev smo, ker so že bili suhi (vzorce smo liofilizirali), vzorce postavili na gorilnik, da so zgoreli, nato pa smo jih postavili v žarilno peč, zaprli vrata ter jih čez noč žarili na temperaturi 520 °C.

3.3.4 Priprava solnokislinskega izvlečka

Pepel smo omočili z deionizirano vodo, dodali 5 ml 25 % HCl, da se je raztopil. Raztopino v lončkih smo na peščeni kopeli izparili skoraj do suhega, potem pa ponovno dodali 3 ml 25 % HCl, dolili še do 1/3 lončka deionizirane vode. Na peščeni kopeli smo vsebino segreli in vroče prefiltrirali skozi filter papir črni trak v 100 ml merilno bučko. Žarilni lonček in papir smo nekajkrat sprali z deionizirano vodo, da smo sprali vse raztopljene minerale iz ostanka pepela. Po spiranju smo raztopino v bučki z deionizirano vodo razredčili do oznake in dobro premešali.

3.3.5 Določanje kalcija

Kalcij smo določali s plamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo (AAS). Najprej smo pripravili standardne raztopine za umeritveno premico. Z razredčevanjem osnovnega standarda z deionizirano vodo smo pripravili po 10 ml standardnih raztopin kalcija s koncentracijo 1, 2, 3, 4 in 5 ppm, ki so vsebovale še 4 ml raztopine SrCl₂ s koncentracijo 76,04 g/l, s čimer smo preprečili kemijske interference. Tako pripravljene standardne raztopine smo razprševali v plamen acetilen – zrak in merili absorbanco monokromatske svetlobe, ki jo oddaja žarnica z votlo katodo iz kalcija.

Pogoji merjenja so bili naslednji:

Aparat: Perkin-Elmer 1100B Atomic Absorption Spectrophotometer

Valovna dolžina (nm): 422,7

Širina reže (mm): 0,2

Sestava plamena: acetilen-zrak

Aparat smo umerili s pomočjo programske opreme proizvajalca.

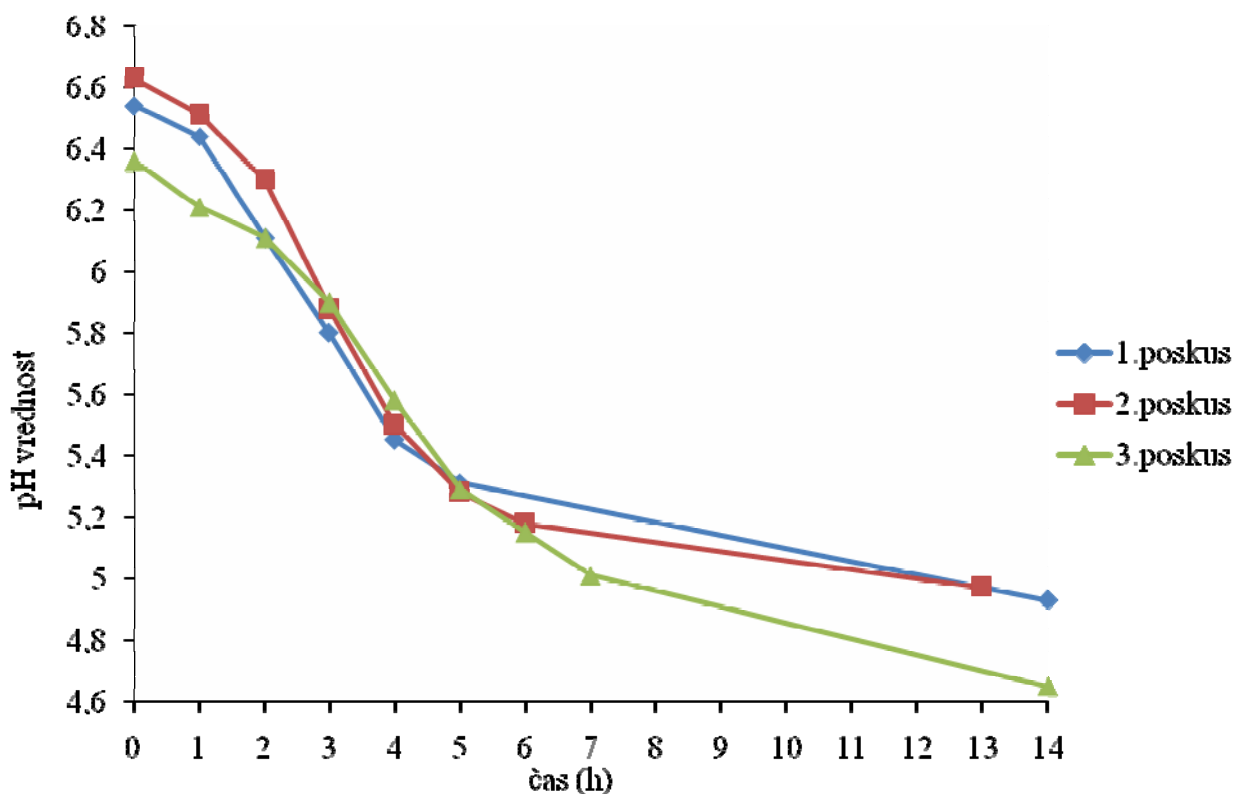
Solnokislinske izvlečke vzorcev smo redčili v takem razmerju, da je bila koncentracija znotraj območja umeritvene premice (do 5 ppm). Pripravljene vzorce smo razpršili v plamen in izmerili absorbanco. Ker je bil aparat predhodno umerjen, se nam je na ekranu izpisala kar koncentracija kalcija v raztopini. Vrednosti smo pomnožili z razredčitvijo in tako smo dobili vsebnost kalcija v vzorcu.

4 REZULTATI

Tehnološki del naloge smo izvajali v eksperimentalni sirarni Katedre za mlekarstvo, analitični del pa v laboratoriju Katedre za prehrano. Rezultati so prikazani v treh slikah in dveh preglednicah.

4.1 SPREMINJANJE VREDNOSTI pH SIRA MED FERMENTACIJO

Na sliki 2 je prikazano, kako se vrednost pH sira spreminja glede na čas fermentacije.



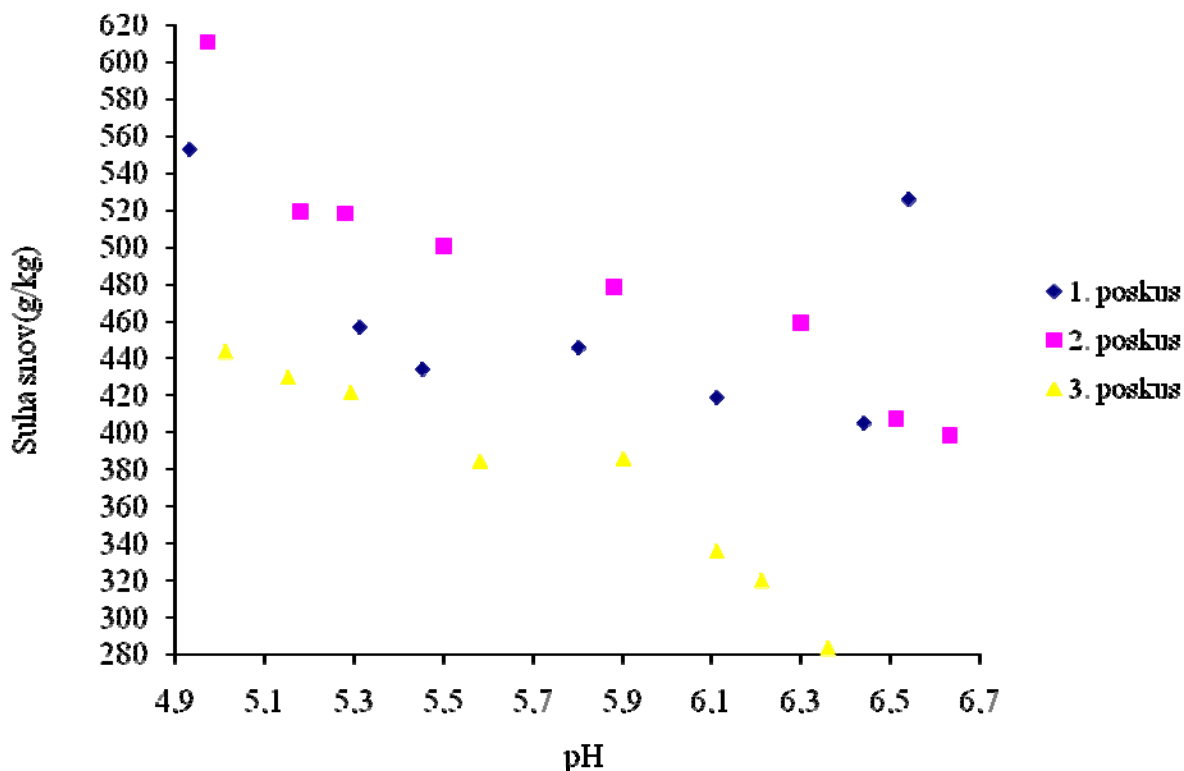
Slika 2: Spreminjanje vrednosti pH med 14-urno fermentacijo sirov

Začetna vrednost pH svežih sirov je bila pri vseh treh poskusih nad 6,2. Meritve smo na začetku (prvih 5-7 ur) izvajali vsako uro, zadnjo meritev pa smo opravili po 13-tih (poskus 2) oziroma 14-tih (poskusa 1 in 3) urah fermentacije. Pri prvem poskusu je bila začetna vrednost pH 6,54, po šestih urah inkubacije sirov pri povprečni temperaturi 28,7 °C, pa je padla na 5,3. Zadnjo meritev smo izvedli po 14 urah, vrednost pH pa je bila 4,93. Pri

drugem poskusu je bila začetna vrednost pH 6,63. Fermentacija je malce hitreje potekala kot pri prvem poskusu, po šestih urah je vrednost pH padla na 5,18. Končno meritev smo izvedli po 13 urah, vrednost pH je bila takrat 4,97. Pri tretjem poskusu je bila začetna vrednost pH 6,36. Fermentacija je tudi tukaj kar hitro potekala. Po sedmih urah je vrednost pH padla na 5,01. Po 14 urah smo izmerili najnižjo končno vrednost pH, ki pa je bila 4,65.

4.2 ODVISNOST SUHE SNOVI SIRA OD VREDNOSTI pH SIRA

Na sliki 3 je prikazano, kako se spreminja suha snov mehkega sira med padanjem vrednosti pH.



Slika 3: Odvisnost suhe snovi sira od vrednosti pH sira

Suha snov sira je pri vseh treh poskusih počasi naraščala, medtem ko je vrednost pH padala. Pri prvem poskusu se je pojavilo odstopanje, kajti suha snov je pri začetni meritvi, pri pH 6,54, bila zelo visoka in je znašala 525,58 g/kg sira. Pri drugi meritvi vrednosti pH, ki je bila 6,44, je bila suha snov 405,12 g/kg sira. Nato je količina suhe snovi z odtokanjem sirotko naraščala in pri končni vrednosti pH narasla na 553,18 g/kg sira. Pri drugem poskusu, je bila začetna vrednost suhe snovi 397,83 g/kg sira, vrednost pH sira pa 6,63. Nato je suha snov tudi tukaj naraščala in je bila na koncu 611,20 g/kg sira. Pri tretjem poskusu je bila začetna meritev suhe snovi najnižja, 283,33 g/kg, kljub najnižji začetni vrednosti pH (6,36). Suha snov je tudi tukaj s padanjem vrednosti pH naraščala, po 14 urni fermentaciji in je bila na koncu pri končni vrednosti pH 4,65 dosegla vrednost 501,98 g/kg sira.

4.3 VSEBNOST KALCIJA V MEHKIH SIRIH V ODVISNOSTI OD VREDNOSTI pH SIRNINE

Med fermentacijo sirotka odteka iz sira. Na začetku odteče več sirotke, revne s kalcijem, na koncu pa manj, vendar je le-ta bogata s kalcijem. V preglednici 2 je prikazana vsebnost kalcija glede vrednost pH. Izmerili smo vsebnost kalcija glede na vrednost pH trenutnega vzorca. Ker sirotka odteka, se vsebnost kalcija v siru povečuje, kajti tukaj ne upoštevamo dejstva, da sirotka odteka (z njo tudi nekaj mineralov), pač pa vsebnost kalcija prikažemo na kg vzorca (trenutnega), ki smo mu v tistem času izmerili pH.

Preglednica 2: Vsebnost kalcija v mehkih sirih v odvisnosti od vrednosti pH sirnine^a

1. poskus *		2. poskus **		3. poskus ***	
pH	Ca (g/kg)	pH	Ca (g/kg)	pH	Ca (g/kg)
6,54	7,01	6,63	5,25	6,36	3,26
6,44	5,17	6,51	5,11	6,21	3,64
6,11	5,77	6,30	5,55	6,11	3,83
5,80	5,66	5,88	5,77	5,90	4,42
5,45	5,85	5,50	5,93	5,58	4,43
5,31	5,84	5,28	6,31	5,29	4,77
4,93	6,22	5,18	6,25	5,15	4,90
/	/	4,97	7,00	5,01	5,03
/	/	/	/	4,65	5,15

^a rezultati predstavljajo povprečja dveh meritev *povprečna temperatura fermentacije 28,7 °C ** povprečna temperatura fermentacije 34,4 °C ***povprečna temperatura fermentacije 28,3 °C

V preglednici 2 je prikazano, kako se vsebnost kalcija v siru spreminja glede na vrednost pH sira pri naših poskusih. Pri vseh treh poskusih je vrednost pH med fermentacijo padala do končne vrednosti, ki je bila pri vseh treh poskusih pod 5. S padanjem vrednosti pH se je spreminjala tudi vsebnost kalcija. Izmerjena vsebnost kalcija v siru je bila na začetku pri prvem poskusu 7,01 g/kg sira. Nato je vsebnost kalcija nihala, pri končni vrednosti pH pa smo izmerili vsebnost kalcija 6,22 g/kg sira. Podobno je bilo pri drugem poskusu. Vsebnost kalcija je bila pri začetni vrednosti pH (6,63) nižja, kot v prvem poskusu, 5,25 g/kg sira. Pri vrednosti pH 6,51 je vsebnost kalcija padla na 5,11 g/kg, nato pa smo izmerili povečevanje vsebnosti kalcija in pri končnem pH je bila vsebnost kalcija v mehkem siru 7,0 g/kg sira. Pri tretjem poskusu je bila vsebnost kalcija na začetku 3,26 g/kg, vrednost pH

pa je bila 6,36. Tudi tu smo ugotovili povečevanje vsebnosti kalcija in pri končnem pH je bila vsebnost kalcija 5,15 g/kg sira.

4.4 VSEBNOST KALCIJA V SUHI SNOVI SIRA V ODVISNOSTI OD VREDNOSTI pH SIRSINE

V preglednici 3 je prikazano, kako se spreminja vsebnost kalcija v suhi snovi sira glede na vrednost pH sirnine.

Preglednica 3: Vsebnost kalcija v suhi snovi sira v odvisnosti od vrednosti pH sirnine^a

1. poskus *		2. poskus **		3. poskus ***	
pH	Ca v SS (g/kg)	pH	Ca v SS (g/kg)	pH	Ca v SS (g/kg)
6,54	13,34	6,63	13,2	6,36	11,49
6,44	12,77	6,51	12,56	6,21	11,39
6,11	13,76	6,3	12,09	6,11	11,39
5,80	12,69	5,88	12,08	5,90	11,47
5,45	13,49	5,50	11,85	5,58	11,53
5,31	12,78	5,28	12,17	5,29	11,32
4,93	11,25	5,18	12,04	5,15	11,39
/	/	4,97	11,45	5,01	11,35
/	/	/	/	4,65	10,26

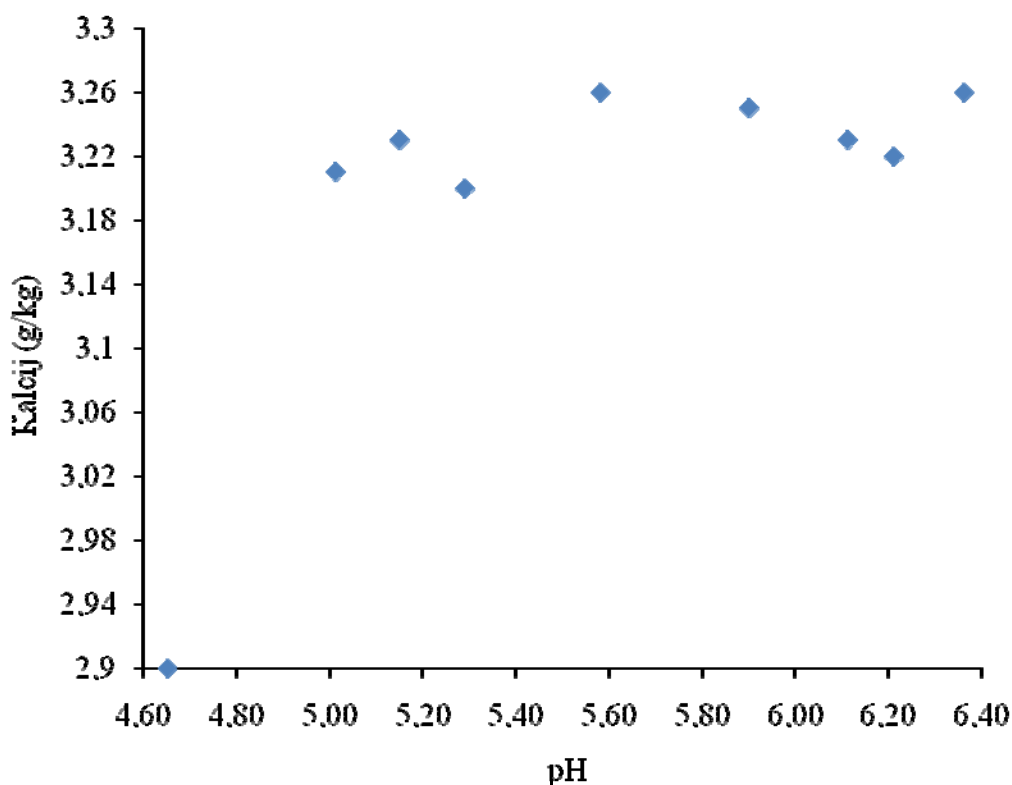
^a rezultati predstavljajo povprečja dveh meritev *povprečna temperatura fermentacije 28,7 °C ** povprečna temperatura fermentacije 34,4 °C ***povprečna temperatura fermentacije 28,3 °C

Pri vseh treh poskusih je vrednost pH med fermentacijo padala do končne vrednosti, ki je bila pod 5. Vsebnost kalcija v suhi snovi sira pa je bila v vseh treh poskusih različna. Pri vseh treh poskusih se je vsebnost kalcija v suhi snovi med fermentacijo zmanjšala. V prvem poskusu je bila pri pH 6,54, vsebnost kalcija pa 13,34 g/kg suhe snovi. Nato je kalcij v suhi snovi nihaj, pri končnem pH pa je padla vsebnost kalcija v suhi snovi na 11,25 g/kg. Vsebnost kalcija se je v suhi snovi tako zmanjšala za 2,09 g/kg. Pri drugem poskusu je bila na začetku vsebnost kalcija v suhi snovi 13,2 g/kg, nato je vsebnost padala, pri pH 5,28 pa smo določili višjo vsebnost kalcija, in sicer 12,17 g/kg, nato pa je vsebnost kalcija zopet padala. Pri končnem pH je bila vsebnost kalcija v suhi snovi 11,45 g/kg. Tudi tukaj se je vsebnost kalcija v suhi snovi zmanjšala, če primerjamo začetni in končni vzorec, za 1,75 g/kg. Pri tretjem poskusu je bila na začetku vsebnost kalcija 11,49 g/kg suhe snovi. Vsebnost kalcija v suhi snovi je nato nihala, na koncu pa padla na 10,26 g/kg suhe snovi. Tudi tukaj se je količina kalcija v suhi snovi, v primerjavi med začetnim in končnim

vzorcem, zmanjšala za 1,23 g/kg suhe snovi. Nihanja količine kalcija v suhi snovi v posameznih vzorcih so lahko posledica vzorčenja. Kljub nihanjem pa je viden trend zmanjšanja kalcija v suhi snovi, medtem ko se pH vrednost manjša.

4.5 KOLIČINA KALCIJA V MEHKEM SIRU V ODVISNOSTI OD VREDNOSTI pH SIRNINE V 3. POSKUSU (IZRAŽENO NA KG ZAČETNE SIRNINE)

Med fermentacijo sirotka odteka iz sira. Na začetku odteče več sirotke, revne s kalcijem, na koncu pa manj, vendar je le-ta bogata s kalcijem. Ker smo želeli upoštevati odtekanje sirotke in tako prikazati spreminjanje kalcija v siru, med fermentacijo, smo preračunali kalcij v posameznih vzorcih glede na začetni kilogram sirnine (ko sirotka še ni odtekala).



Slika 4: Količina kalcija v siru v odvisnosti od vrednosti pH sirnine v 3. poskusu

Na sliki 4 je prikazano spreminjanje količine kalcija v mehkem siru, medtem ko vrednost pH med fermentacijo pada. Ko vrednost pH sira pada, iz sira odteka sirotka. Kot osnovo za

izračun količine kalcija v siru, prikazane na sliki 4, smo upoštevali 1 kg sirnine na začetku fermentacije. Iz podatkov o suhi snovi v vzorcih sira, odvzetih med fermentacijo, smo izračunali, za koliko se je zmanjšala masa sira zaradi odtekanja sirotke med fermentacijo in na to maso korigirali količino kalcija v siru. Iz slike je razvidno, da se količina kalcija do vrednosti pH okoli 5 bistveno ne spreminja, ko pa vrednost pH pade pod 5, se tudi količina kalcija v siru začne bolj opazno zmanjševati.

5 RAZPRAVA

V surovem mleku je količina kalcija precej stalna. V povprečju ga je v mleku 0,122 %, spreminja pa se topna oblika kalcija, ki združuje molekularni in ionski kalcij in je še posebej pomembna za sirjenje (Slanovec, 1982).

V nalogi smo proučevali, kakšna je količina kalcija v mehkih siri v različnih stopnjah fermentacije, na začetku ter potem vsako uro, dokler vrednost pH ni padla na vrednost okoli $\text{pH} = 5$. Ugotavljali smo tudi končno vrednost, po več kot 12 urah fermentacije, tik pred soljenjem, ko je vrednost pH padla pod 5.

Odstotek skupnega kalcija v siru se manjša z naraščanjem kislosti, saj se kalcij izloča s sirotko (Van Slyke, 1928, cit. po McCammon in sod., 1933). Mehki siri so revni s kalcijem, kajti končna vrednost pH je relativno nizka, to pa pomeni, da se je med sinerezo s sirotko izgubilo veliko kalcija. Pri mehkih siri z večjo vsebnostjo maščobe je absolutna vsebnost kalcija 0,5 %. (Moser, 1984). V naših analizah smo ugotovili, da pri zniževanju vrednosti pH sira med fermentacijo, vsebnost kalcija v mehkih siri narašča. Ker sirotka odteka, se kalcij na kg sira povečuje, kajti tukaj nismo upoštevali dejstva, da sirotka odteka (z njo tudi nekaj mineralov), pač pa smo vsebnost kalcija prikazali na kg vzorca (trenutnega), ki smo mu v tistem času izmerili pH.

Med fermentacijo sirotka odteka iz sira. Na začetku odteče več sirotke, revne s kalcijem, na koncu pa manj, vendar je le-ta bogata s kalcijem. Ker smo želeli upoštevati odtekanje sirotke in s tem prikazati spreminjanje kalcija v siru glede na vrednost pH, smo preračunali kalcij v vzorcih glede na začetni kilogram sirnine (ko sirotka še ni odtekala). Ko smo preračunali kalcij na kilogram začetne sirnine, je vidno, da se vsebnost kalcija z naraščanjem kislosti zmanjšuje. To smo izračunali pri 3. poskusu, ki je bil najbolj kontrolirano izveden. Ugotovili smo, da se vsebnost kalcija v siru do vrednosti $\text{pH} = 5$ bistveno ne spreminja, ko pa vrednost pH pade pod 5, se količina kalcija začne zmanjševati. Tudi v literaturi navajajo, da se z naraščanjem kislosti, vsebnost kalcija v siru zmanjšuje (Van Slyke, 1928, cit. po McCammon in sod., 1933; Moser, 1984).

V sirih je bilo na koncu povprečno od 5-7 g kalcija na kilogram mehkega sira (to je 0,5 do 0,7 % kalcija). Ti rezultati so primerljivi z literaturo (Moser,1984). V suhi snovi sira pa je bila količina kalcija v povprečju 11,35 g/kg. Vsebnost kalcija v suhi snovi se je med fermentacijo zmanjšala v povprečju za 1,69 g/kg.

V mehkem siru naj bi bilo nad 50 % vode (Scholz, 1995; Rogelj I., 1996; Bajt in sod., 1998). Tudi v našem poskusu smo ugotovili, da je bilo v siru prav tako nad 50 % vode.

Poskus smo izvedli v treh ponovitvah. Velike težave nam je povzročalo vzorčenje in homogenost vzorca. Pri prvem in drugem poskusu smo takoj po odvzemu vzorca, vzorec zapakirali v polivinilasto vrečko ter jo dali v zamrzovalnik. Vzorec zaradi svoje velikosti ni takoj zamrznil, sirotka je še vedno odtekala. Problem je bil, ker so pri odmrznitvi vzorcev vrečke, v katerih je bil vzorec zapakiran, prepustile, da je sirotka lahko delno odtekala. Zato smo se odločili, da pri tretji ponovitvi liofiliziramo vzorce ter nato določimo kalcij, kar se je izkazalo za primerno metodo.

S tehnološkega stališča je pomembna interpretacija kalcija v suhi snovi. Iz naših rezultatov je razvidno, da se kalcij v suhi snovi zmanjšuje, medtem ko vrednost pH pada.

6 SKLEPI

Iz treh ponovitev sirjenja in merjenja pH ter kalcija v mehkem siru smo ugotovili naslednje:

- Med fermentacijo se je suha snov sira povečevala.
- Med fermentacijo se je količina kalcija v suhi snovi sira zmanjševala.
- Kalcij se je v večji količini izločal iz sira, ko je vrednost pH padla pod 5.

7 POVZETEK

Osnovni namen diplomske naloge je bil določiti vsebnost kalcija v mehkih siri glede na vrednost pH sirnine. Opravili smo tri poskuse sirjenj. Po tehnološkem postopku smo izdelali mehki sir, ki smo mu takoj izmerili vrednost pH, odvzeli vzorec ter ga zamrznili. Ostale sire smo dali v inkubator, da se niso preveč ohladili ter vsako uro izmerili vrednost pH in odvzeli vzorec. Ko je vrednost pH padla na vrednost okoli 5,2 smo končali z merjenjem vrednosti pH in z jemanjem vzorcev, pustili sire v inkubatorju čez noč ter zjutraj izmerili končno vrednost pH in odvzeli zadnji vzorec.

Vzorci prvih dveh sirjenj smo odtajali, sire zmleli ter zatehtali vzorce. Pri tretjem sirjenju smo vzorce zamrznili, jih liofilizirali in nato opravili določitve. Določili smo suho snov vzorca s sušenjem. Vsebnost kalcija v vzorcih smo določali s plamensko atomsko absorpcijsko spektrometrijo.

Ugotovili smo, da je vrednost pH padala sorazmerno s časom (na začetku je bila pri vseh treh sirjenjih vrednost pH nad 6, na koncu pod 5). Pri končni vrednosti pH, ki se je gibala med 4,65 in 4,97, je bilo v sirih od 5 do 7 gramov kalcija na kilogram sira. Suha snov je glede na vrednost pH naraščala, kar je posledica sinereze. Pri vseh treh poskusih se je kalcij v suhi snovi zmanjšal v povprečju za 1,69 g/kg od začetne do končne vrednosti. Pri tretjem poskusu, ki je bil najbolj kontrolirano izveden, vsebnost kalcija pa smo preračunali na kg vzorca svežega sira (začetni – 1. vzorec) smo ugotovili, da se vsebnost kalcija do vrednosti pH = 5 skoraj ni spreminjala, ko pa je vrednost pH padla pod 5, pa se je vsebnost kalcija začela opazno zmanjševati.

8 VIRI

- Bajt N., Golc – Teger S., Pirkmajer E. 1998. Siri. V: Mleko in mlečni izdelki. Vintar J. (ur.). IV. zvezek. Ljubljana, Zavod Republike Slovenije za šolstvo: 98-98
- Cashman K.D. 2002. Minerals in dairy products. Macroelements, Nutritional significance. V: Encyclopedia of Dairy Science. Roginski H., Fuquay J.W., Fox P.F. (eds.). Academic Press, Amsterdam: 2051 -2058
- Fox P.F. 2002. Overview. V: Encyclopedia of Dairy Science, Roginski H., Fuquay J.W., Fox P.F. (eds.). Academic Press, Amsterdam: str. 252-261
- Guinee P.T., Feeney P.E., Auty E.A.M., Fox F.P. 2002. Effect of pH and calcium concentration on some textural and functional properties of Mozzarella cheese. Journal of Dairy Science, 85: 1655-1669
- Joshi S.N., Muthukumarappan K., Dave I.R. 2003. Understanding the role of calcium in functionality of part skim Mozzarella cheese. Journal of Dairy Science, 86: 1918-1926
- Lucey A.J., Fox F.P. 1993. Importance of calcium and phosphate in cheese manufacture: A Review. Journal of Dairy Science, 76: 1714- 1724
- Mavrin D., Oštir Š. 2002. Tehnologija mleka in mlečnih izdelkov. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: 218 str.
- McCammom B.R., Caulfield J.W., Kramer M.M. 1933. Calcium and phosphorus of cheese made under controlled conditions. Journal of Dairy Science, 16: 253-263
- Merdivan M., Yilmaz E., Hamamci C., Sezer Aygun R. 2004. Basic nutrients and element contents of white cheese of diyarbakir in turkey. Food Chemistry, 87: 163-171
- Moser P. 1984. Kasereitechnik. Die fabrikation von Halbhart-, Weich- und Frischkaese. 1. Auflage. Zollikofen, Landwirtschaftliche Lehrmittelzentrale: 102 str.
- Okigbo M.L., Richardson H.G., Brown J. R., Ernstrom A.C. 1985. Interactions of calcium, pH, temperature and chymosin during milk coagulation. Journal of Dairy Science, 68: 3135-3142
- Rogelj I. 1996. Lastnosti in predelava mleka. V: Reja drobnice. Dreu S. (ur.). Ljubljana, ČZD Kmečki glas: 207-231
- Scholz W. 1995. Kaese aus Schaf- und Ziegemilch. Stuttgart, Ulmer: 157 str.
- Sheehan J.J., Guinee P.T. 2004. Effect of pH and calcium level on the biochemical, textural and functional properties of reduced – fat Mozzarella cheese. International Dairy Journal, 14: 161-172
- Slanovec T. 1982. Sirarstvo. Ljubljana, ČZP Kmečki glas: 175 str.

Tratnik L. 1998. Mlijeko–Tehnologija, biokemija i mikrobiologija. Zagreb, Hrvatska mljekarska udruga: 391 str.

ZAHVALA

Za strokovno pomoč pri poskusu ter pri pisanju diplomske naloge se zahvaljujem mentorju prof. dr. Bogdanu Perku.

Za strokovno pomoč pri analizah ter za pomoč in spodbudne besede pri pisanju diplomske naloge se zahvaljujem asist. dr. Alenki Levart.

Za pomoč pri analizah se zahvaljujem tudi zaposlenim laboratorija Katedre za prehrano.

Zahvaljujem se recenzentki prof. dr. Ireni Rogelj za pregled in popravke diplomske naloge.

Za pregled in popravke diplomske naloge se prav tako zahvaljujem prof. dr. Ivanu Štuhcu.

Zahvaljujem se dr. Nataši Siard za pomoč pri oblikovanju diplomske naloge in gospe Karmeli Malinger za lektoriranje angleškega izvlečka.

Posebna zahvala gre mojemu Simonu za vso potrpežljivost, razumevanje in spodbudne besede, ko mi je zmanjkovalo dobre volje.

Na koncu se želim zahvaliti mojim domačim, ki so mi v času študija stali ob strani. Zahvalila bi se rada predvsem za njihovo razumevanje, potrpežljivost in neumorno spodbujanje, ko sem obupovala nad študijskimi težavami.

Težko je naštetiti vse, ki so mi v času študija ali v času pisanja diplomske naloge stali ob strani oziroma mi kakorkoli pri tem pomagali, ne da bi koga pozabila omeniti. Zato se želim zahvaliti vsem neimenovanim, ki so mi pomagali v času študija in so kakorkoli pripomogli, da je nastala moja diplomska naloga.