

Utjecaj kiselosti na trajnost topljenog sira*

Josip Prohaska

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper

UDK: 637.358

Sažetak

Utjecaj kiselosti na trajnost topljenog sira proučavan je kemijskim i mikrobiološkim analizama te organoleptičkim ocjenjivanjem ukupno 76 uzoraka proizvedenih od 22 različite smjese za topljenje primjenom tehnološke sheme za topljeni sir za mazanje »Domino« iz redovitog programa proizvodnje »Sirele« topionikom »Stephan« u razdoblju od 1983. do 1985. godine.

Hipoteza istraživanja temelji se na pretpostavci da je kiselost sredine je-dan od bitnih činilaca ograničavanja rasta termorezistentnih mikroorganizama, uzročnika kvarenja topljenog sira, te da pH sira utječe na proces kvarenja, odnosno, trajnost topljenog sira.

Rezultati istraživanja dopuštaju zaključak da pH vrijednosti topljenog sira od 5,4 do 6,5 utječu na brzinu kvarenja, a dva su parametra korelacijski povezana. Samo približavanje pH vrijednosti području neutralnosti stvara povoljne uvjete za razvitak sporotvornih bakterija i kvarenje sira. Na brzinu kvarenja najviše utječu preživjeli termorezistentni mikroorganizmi, a izuzetno je visoka korelacijska povezanost kvalitete sirovine za topljenje i toplinske obrade topljenog sira. Brzina kvarenja topljenog sira držanog u uvjetima kontrolne temperature (termostat 37° C) dva puta je veća od one sira držanog u uvjetima sobne temperature (21 ± 2° C).

Riječi natuknice: topljeni sir — kiselost, kvarenje, trajnost.

Uvod

Zagrijavanje do temperatura topljenja sira nije dovoljno za uništavanje termorezistentnih mikroorganizama. Razvoj tih mikroorganizama valja omesti i spriječiti stvaranjem za njih nepovoljnih uvjeta u topljenom siru, a kvalitetu proizvoda treba održati na zadanoj organoleptičkoj razini. Pitanje granice sigurnosti proizvodnje topljenog sira, vezano za korištenu sirovinu i primjenjenu tehnologiju, neizvjesno je jer se optimum korištenja sirovine i korištene tehnologije ne podudara uvijek s maksimalnom trajnošću gotovog proizvoda.

Svrha je rada istraživati utjecaj pH vrijednosti topljenog sira na njegovu trajnost te prvenstveno ustanoviti koliko ovaj činilac trajnosti prehrambenih proizvoda utječe na razvoj termorezistentnih mikroorganizama u topljenom siru i proces kvarenja sira. Kako se u kompleksu kvarenja sira ni jedan činilac ne može promatrati izdvojeno pokušalo se sagledati kako na trajnost topljenog sira utječu količina dodanog NaCl, zastupljenost aerobnih i anaerobnih sporotvornih bakterija te mikroorganizama ukupno u 1 gramu sira.

U složenom fizikalno-kemijskom procesu proizvodnje topljenog sira postupak topljenja najznatnije utječe na njegovu održivost.

* Magistrski rad obranjen 23. VI 1987. na Fakultetu poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu (izvadak)

Uloga intenziteta zagrijavanja u procesu topljenja sira je dvojaka. Zagrijavanje omogućuje i ubrzava otapanje sirne mase, a istovremeno uništava mikroorganizme.

Topljenjem se ne uništavaju svi vegetativni oblici bakterija pa ni spore u siru za topljenje. Time su ostvareni povoljni uvjeti za razvoj mikroorganizama u topljenom siru koji se ogledaju u fizikalno-kemijskim svojstvima sira i često potpomognuti prikladnim čuvanjem, omogućavaju razvoj mikroorganizama uzročnika kvarenja, odnosno, pojavu vrlo neugodnih organoleptičkih promjena.

Kvarenje sira javlja se nakon određenog vremena, obično kada je sir već na tržištu pa su štete za proizvođača vrlo velike. Povremeni ili trajni gubici ugleda proizvođača nisu mali, a zbog lošije kvalitete potrošači sir ne kupuju.

Mikroorganizmi i održivost topljenog sira

Iako se postupak uništenja mikroorganizama u fazama toplinske obrade u postupku proizvodnje topljenog sira približava vrijednosti 100%, topljeni sir ipak nije sterilan što potvrđuje određivanje ukupnog broja mikroorganizama u topljenom siru. Tehnološkom obradom u manjoj se mjeri uništavaju neke termorezistentne bakterije roda *Microbacterium* i *Micrococcus* i termofilni mikroorganizmi porodice *Bacillaceae* i njihove spore. Kako izostaje poznato antagonističko djelovanje bakterija mliječne kiseline, koje predstavljaju glavninu topljenjem uništenih mikroorganizama sira, sporotvornim bakterijama se omogućuje nesmetani razvoj i djelovanje u topljenom siru.

Sporotvorne mikroorganizme iz porodice *Bacillaceae* čine rodovi *Bacillus* i *Clostridium*. Oni se pojavljuju kao Gram-pozitivni štapići na kojima su vidljive spore. Rod *Bacillus* je aeroban ili samo izuzetno anaeroban dok je rod *Clostridium* gotovo uvijek anaeroban.

Predstavnici roda *Bacillus* se vrlo često pojavljuju u trajnim mliječnim proizvodima, ali kako su osjetljivi na mliječnu kiselinu i hladnoću, njihova uloga u drugim mliječnim proizvodima nije znatna.

U slučaju kvarenja topljenog sira u njemu se nalaze pripadnici roda *Clostridium* kao saharoliti ili proteoliti. U prvu se skupinu ubraja *Clostridium butyricum* i *Cl. tyrobutyricum* koji se pojavljuju najčešće. Ovi su mikroorganizmi uzročnici kvarenja nazvanog »kasno nadimanje sira«, a javlja se u tvrdom pa i topljenom siru. Ova skupina mikroorganizama tijekom metabolizma koristi laktozu ili laktate i stvara velike količine neugodne maslačne i octene kiseline, aceton, vodik, ugljični dioksid i drugo. Za ovu je vrstu mikroorganizama karakteristično da ne razgrađuju mliječnu mast, a osjetljivi su na pH sira i hladnoću. Proteolitička skupina *Clostridium* odlikuje se burnom razgradnjom bjelančevina sira. »Bijela gnjiloća« sira poznata je mana tvrdog sira koja napada i topljeni sir. Uzročnici su *Clostridium sporogenes* i *Cl. putrefaciens* jakog proteolitičkog djelovanja u siru.

Prema hladnoći vrlo otporni *Clostridium botulinum*, poznat kao uzročnik trovanja mnogim konzerviranim namirnicama, preživljava temperaturu kuhanja koja je trajala nekoliko sati. Njegov razvoj onemogućuje snižavanje

pH vrijednosti supstrata i povećanje koncentracije soli. Toksinima koje proizvodi djeluje kao trovač hrane, a u organizmu čovjeka se ne razmnožava.

Između rodova *Bacillus* i *Clostridium* dokazana je simbioza u fazama razgradnje topljenog sira. Prvome pripada i prva faza razgradnje, ali striktnih zakonitosti pri tome nema. Zajedničko svojstvo sporotvornih mikroorganizama je razmnožavanje sporama, ali u siru se češće nalaze u vegetativnom obliku, osjetljivom prema toplini. Odnos vegetativnih oblika i spora u svakom je siru specifičan, a ovisi o uvjetima. Dokazano je da se zrenjem i starenjem sira povećava broj sporotvornih oblika u njemu.

Anaerobne uvjete u topljenom siru osigurava svaki suvremeni materijal (Al-folija, plastična folija, limenka, itd) pa topljeni sir, kao izuzetno dobra hrana podloga, koja je za tehnološke pripreme bila podvrgnuta određenoj termičkoj obradi, predstavlja izuzetno povoljnu životnu sredinu za preživjele sporotvorne oblike mikroorganizama. U slučaju da su vrijednost pH, količina soli i redoks potencijal topljenog sira, kao i temperatura čuvanja povoljni, stvorene su i osnovne pretpostavke za naglo kvarenje sira.

pH vrijednost topljenog sira

Topljeni sir se proizvodi u tehnološki skučenom okviru aciditeta između izoelektrične točke kazeina i izoelektrične točke parakazeina pH 4,6—6,2 kao prehrambeni proizvod niske kiselosti (pH 5,0—6,8), u rasponu koji je svega 0,5 pH oko srednje vrijednosti i optimuma za topljenje sira (pH 5,7 — grafikon 1). To ujedno služi kao objašnjenje da u proizvodnji topljenog sira ne ostaje mnogo za proizvoljnost ili stručno neodgovornu tehnologiju.

Topljenjem sira uz dodatak soli za topljenje i njihovim djelovanjem svjesno se približava vrijednost pH topljenog sira određenim tehnološki zadanim vrijednostima budući da smjesa sira za topljenje, u pravilu, zahtijeva određene korekcije i nema željene pH vrijednosti. Blaži okus i maziva konzistencija topljenog sira česta je tendencija približavanja pa čak i svjesnog prelaženja granica od pH 6,0 prema neutralnom području.

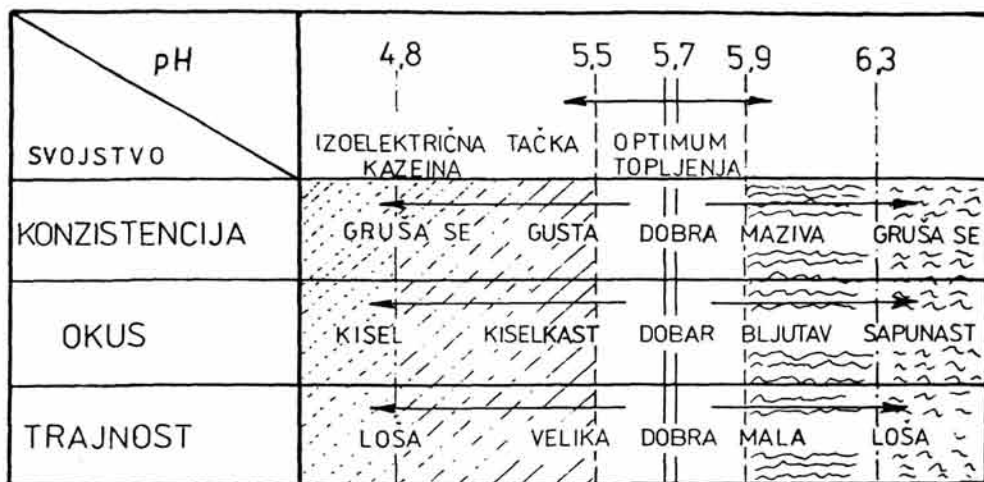
Danas se pH vrijednost topljenog sira prati u svakoj topioni. Često nastaju veliki gubici uslijed kvarenja topljenog sira na tržištu koji su posljedica loše podešenih pH vrijednosti. Međutim, bilo bi pogrešno promatrati izdvojen utjecaj pH vrijednosti u topljenom siru, a zanemariti ostale činioce trajnosti i bakteriološke stabilnosti.

Razvoj sporotvornih bakterija izuzetno je osjetljiv na kiselost sredine u kojoj se nalaze. Budući da je njihov optimum razvoja u neutralnom području, za isključavanje spora nepovoljna je i slabo kisela sredina.

Osim bakteriostatskog karaktera koncentracije slobodnih vodikovih iona u vodenoj otopini, treba spomenuti da istovjetno djeluje i ostatak nedisocirane kiseline.

Prvi se slučaj odnosi na djelovanje octene, a drugi sorbinske kiseline. Budući da udio nedisocirane kiseline porastom pH vrijednosti opada, sva sredstva za konzerviranje koja podliježu disocijaciji su djelotvornija što je pH supstrata niži.

Optimalan raspon pH vrijednosti za razvoj sporotvornih mikroorganizama je između pH 6,9 i 7,3 a u proizvodnji topljenog sira obično se pH spušta do 5,4.



Grafikon 1. Diagram stabilnosti topljenog sira (prema Kněz V. 1960)

Fig. 1. Stability diagram of processed cheese

Svojstvo — Characteristic

Konzistencija — Consistency

Okus — Flavour

Trajnost — Duration

Pregled literature

Šabec (1955), Gal (1963), Markeš (1963, 1964), Meyer (1966), Šipka (1970), Mitić i sur. (1972) raspravljaju o tehnologiji i kvaliteti topljenog sira te o problemu trajnosti tog sira s obzirom na njegovu kiselost.

Pitanja kvalitete topljenog sira, kao posljedice mikrobioloških procesa, obrađivali su Markeš (1963), Šipka (1970), Mitić i sur. (1972) i drugi autori.

Rezultati navedenih radova ukazuju da na mikrobiološke procese kvašenja topljenog sira utječu prvenstveno uvjeti temperature čuvanja te stupanj kiselosti, odnosno, vrijednost pH sira.

Egger (1955), Boháč (1964), Knez (1960) i Meyer (1970) strani su autori dostupnih istaknutih radova o problematici proizvodnje topljenog sira.

Mnogi su autori posvećivali pažnju često kontroverznim shvaćanjima o trajnosti topljenog sira.

Gudkov i Perfiljev (1980) pridonose poznavanju rasta *Clostridium* u sredinama različite kiselosti (pH od 5,0 do 6,5), koncentracije kuhinjske soli (3,8% do 6,6%) i temperature zrenja.

Foissy i Schrei (1982) ukazuju na inhibiciju *Clostridium tyrobutyricum* kombiniranim djelovanjem kuhinjske soli, natrijevog nitrata i pH vrijednosti.

Becker i Ney (1965) prate utjecaj različitih soli na trajnost topljenog sira.

Glandorf (1971) kao i Wagner i Wagner-Hering (1982) obrađuju praktična iskustva i znanstvene spoznaje o tehnologiji proizvodnje topljenog sira.

Ginzinger (1982) proučava utjecaj topline i pH vrijednosti na proteolitičku aktivnost mikroorganizama.

Pulay (1971) proučava aktivnost bakterija mliječne kiseline i bakterija maslačnog vrenja s posebnim osvrtom na trajnost topljenog sira.

Sva istraživanja ukazuju na činjenicu da su uzročnici kvarenja topljenog sira najčešće termorezistentni mikroorganizmi roda *Clostridium*, koje može uništiti zagrijavanje ($116^{\circ}\text{C}/15$ minuta). Kako proizvodnja topljenog sira ne uključuje takav postupak zagrijavanja, to je razlogom bakteriološke predispozicije kvarenja topljenog sira.

Vrijednost pH sira, količina soli i aktivnost vode vrlo snažno ograničavaju kvarenje sira djelovanjem termorezistentnih mikroorganizama.

Autori zaključuju na temelju proučavanja rasta mikroorganizama, uzročnika kvarenja uzgojenih na hranjivim podlogama i promatranja mliječnih proizvoda u različitim uvjetima temperature.

Analiza rezultata citiranih radova ukazuje da trajnost sira ovisi o interakciji mnogih činilaca pa je samo tako valja proučavati i tako o njoj razmišljati u praksi.

Hipoteza istraživanja

Trajnost topljenog sira najčešće kvari rast mikroorganizama koje toplina zagrijavanja sirne mase u postupku proizvodnje nije mogla uništiti. Razvoj tih mikroorganizama u siru moraju onemogućiti nepovoljni uvjeti za njihov rast.

Pošavši od pretpostavke da je kiselost sredine jedan od bitnih činilaca ograničavanja rasta mikroorganizama uzročnika kvarenja topljenog sira, proučavan je utjecaj pH vrijednosti topljenog sira na njegovu trajnost, odnosno, utjecaj pH vrijednosti topljenog sira na sprečavanje rasta termorezistentnih mikroorganizama u siru, a time i utjecaj pH sira na proces njegovog kvarenja.

Metode istraživanja

Pripreme uzoraka topljenog sira

U namjeri da se prouči utjecaj početne pH vrijednosti na trajnost topljenog sira, pokusno je proizvedeno i analizirano 76 uzoraka topljenog sira i 22 različite smjese sira za topljenje. Iz svake smjese za topljenje proizvedeno je prosječno 3,5 uzoraka topljenog sira različite pH vrijednosti što je bilo posljedica naravnavanja pH vrijednosti dodatkom različitih soli za topljenje. Sirovina za topljenje namjerno je sastavljena dodatkom organoleptički lošeg sira što je utjecalo na pojavu kvarenja topljenog sira različite pH vrijednosti.

Pokusna topljenja sira provedena su u razdoblju 1983. do 1985. godine, a u skladu s tehnološkim parametrima i primjenom tehnološke sheme za topljeni sir »Domino«, iz redovite proizvodnje programa »Sirele«, univerzalnim topionikom »Stephan« UMM/SK-80 E.

Materijal za istraživanje ili osnovna sirovina za eksperimentalnu proizvodnju topljenog sira uzeta je iz skladišta topione u sastavu zrionice sira u »Sireli«, OOUR »Mliječni proizvodi«. U smjesi za topljenje zastupljen je i sir s karakteristikama kvarenja. Izrazito naduti sir označen je s jednim od tri »+«,

ovisno o intenzitetu, a zastupljenost takvog sira u smjesi iznosila je prosječno 46,79%.

Priprema smjese sira provedena je »šaržno«, mljevenjem 40—50 kg uz stalno indirektno hlađenje kroz plašt uređaja za topljenje čime se izbjegavalo izmašćivanje sirne mase. Intenzitet (broj okretaja u minuti) i trajanje mljevenja bilo je sljedeće:

- | | |
|----------------------------|---------|
| 1. mljevenje uz 1500 o/min | 2,5 min |
| 2. mljevenje uz 3000 o/min | 1,5 min |

Od smjese iz topionika uzeti su uzorci za kemijske, a po potrebi, i za bakteriološke analize.

Smjesa samljevenog sira podijeljena je u tri, odnosno, četiri jednake smjese za topljenje. Uobičajenom »računicom smjese« koja se temelji na apsolutnoj količini masti, suhe tvari te masi zastupljenog sira u smjesi sa soli za topljenje, izračunata je potrebna količina vode za postizanje »randmana«. Zatim je izračunata količina masti topljenog sira, kao i eventualni manjak masti koji treba u procesu topljenja nadoknaditi kako bi se udovoljilo propisima Pravilnika.

Pokusno topljenje sira provedeno je »šaržno« što je tehnički jedino moguće raspoloživim topionikom po 10,3 do 13,7 kg mase sira i soli za topljenje.

Prije početka topljenja smjesa sira se melje i miješa sa soli za topljenje još jednu minutu (1500 o/min). Zatim se dodaje sva ili prvi dio izračunate količine vode. Topljenje se izvodilo tako da se na komandnoj ploči zadala temperatura topljenja (90°C) kojom se automatski isključivao dovod pare. Ova temperatura se dostizala u oko 1,5 minute, a zatim je zadržavana 2,0 minute. Nakon toga slijedilo je »drugo« dodavanje tehnološke vode. Topilo se u atmosferi parcijalnog vakuuma koji je isključivan prije postizanja zadane temperature sira, obično pri 80°C. Temperatura sira prilikom ispuštanja iz topionika bila je oko 85°C.

Od svakog topljenja uzimani su i označavani uzorci za kemijske i bakteriološke analize te istraživanje trajnosti.

Analize uzoraka

Koristile su se analitičke metode za određivanje kemijskog sastava i svojstva sira za topljenje i gotovog proizvoda topljenog sira navedene u stručnoj literaturi (Sabadoš, 1970, Šipka i sur., 1970, Glandorf, 1971, Černá, 1971, Kotterer i Münch, 1972).

Svi su uzorci analizirani u kemijskom laboratoriju »Sirele« neposredno nakon proizvodnje. Za utvrđivanje zastupljenosti, izoliranje i identifikaciju mikroorganizama u siru korišteni su postupci propisani Pravilnikom o metodama obavljanja mikrobioloških analiza i superanaliza živežnih namirnica. Kao hranjive podloge korišteni su proizvodi »Torlak« Instituta za imunologiju i virusologiju, Beograd.

Uzorci su analizirani u mikrobiološkom laboratoriju »Sirele« sutradan nakon proizvodnje.

Fizikalno-kemijske analize

Određivanje:

1. količine suhe tvari (%) — aparatom Ultra X,

2. količine masti (%) — metodom Van Gulik,
3. količine kuhinjske soli (%) — metodom Volhard,
4. ukupne kiselosti, °SH — metodom Soxhlet-Henkel,
5. aktivne kiselosti, pH — Knick »Portacom 652« pH-metrom

Bakteriološke analize

Određivanje:

1. ukupnog broja mikroorganizama — na hranjivom agaru (Petri ploče)
2. broja aerobnih sporetvornih bakterija — na hranjivom agaru
3. broja anaerobnih sporetvornih bakterija — na dvostrukom sloju hranjivog agara za anaerobne sporetvorne bakterije na Petri pločama
4. prisutnosti koliformnih bakterija — u epruvetama s briljant zelenim laktosa žučnim »bujonom« s Durham cjevčicama.

Određivanje trajnosti sira

Trajnost uzoraka topljenog sira određivana je uzimanjem uzoraka iz pokusne proizvodnje, različitih pH vrijednosti, držanim do pojave kvarenja, a najduže 7 tjedana odnosno 49 dana, u uvjetima sobne temperature ($21 \pm 2^\circ\text{C}$) i u termostatu (37°C) (prema Černa a Mergl, 1971). Tjedni do početka kvarenja (x) izraženi su brzinom kvarenja (y) (autor modificirao metodu Pulay /1971/) ovim matematičkim izrazom:

$$y = \frac{10}{x} \quad \begin{array}{l} y = \text{brzina kvarenja} \\ x = \text{trajnost u tjednima} \end{array}$$

Tabela 1. Odnos brzine kvarenja (y) i trajnosti u tjednima (x)

Table 1 Relation between the speed of deterioration (y) and the stability (x)

Trajnost sira (tjedana) Cheese stability (weeks) x	Brzina kvarenja	Speed of deterioration
	y	%
1	10	100
2	5	50
3	3,55	33,3
4	2,50	25
5	2	20
6	1,66	16,6
7 (1,42—1,00)	1 (14,2—10,0)	10

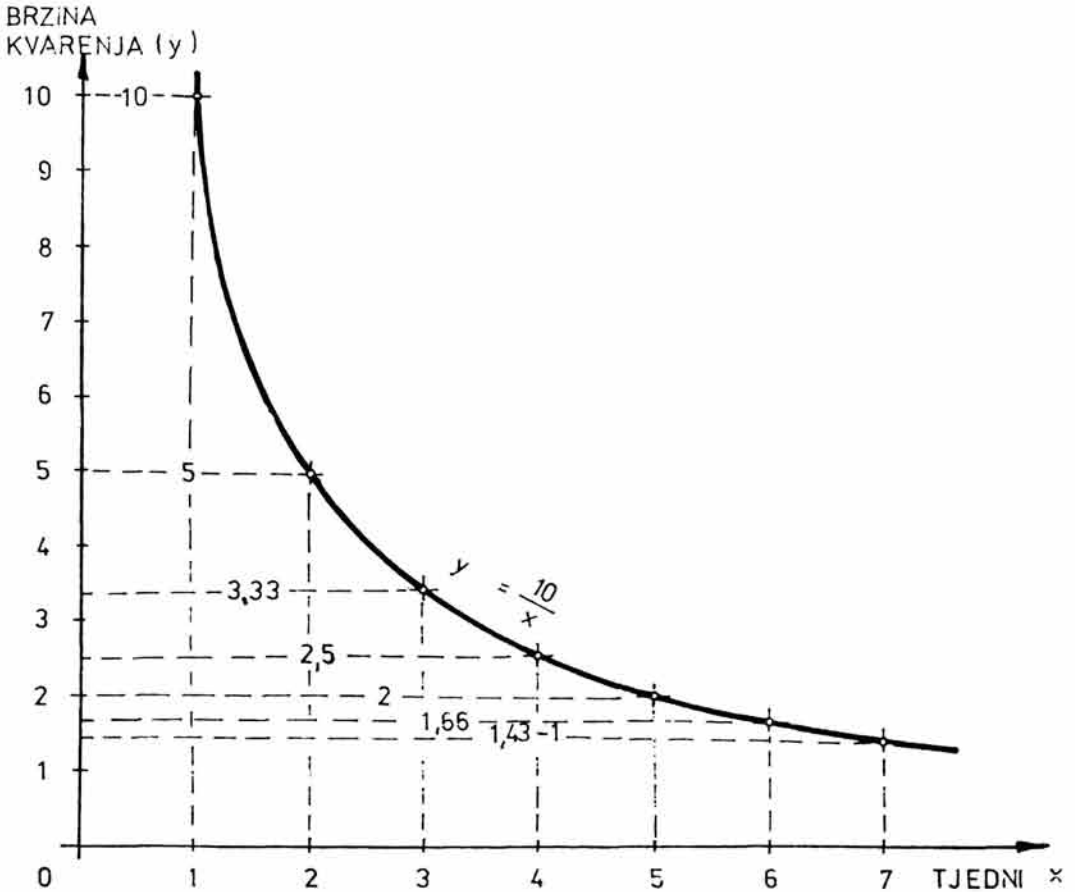
Pod brzinom kvarenja sira (y) podrazumijeva se recipročna vrijednost razdoblja trajnosti izražena u tjednima. Tako se sir veće trajnosti sporije kvari i obratno.

Vrijednost brzine kvarenja (y), za sedmi tjedan i dalje, zaokružena je na 1,0.

U tabeli je brzina kvarenja izražena i procentualno za svaki tjedan.

Statističke metode obrade podataka

Statistička obrada eksperimentalnih podataka izvedena je kompjute-



Grafikon 2. Odnos brzine kvarenja i trajnosti sira [prema Pulay G. 1971]

Fig. 2. Relation between the speed of deterioration and cheese stability

Brzina kvarenja – Speed of deterioration

Tjedni – Weeks

rom IBM »System 34« u Službi za automatsku obradu podataka u »Sireli« – Bjelovar. Poslije programiranja metoda pojedinih izračunavanja, podaci su unijeti i podvrgnuti kompjuterskoj obradi. Metodika i svi podaci pohranjeni su u vanjskoj memoriji istog uređaja. Izračunavalo se pomoću formula koje navode Filajdić i Ritz (1969) te Joksimović (1977).

U tabelama su upotrebljeni sljedeći simboli i formule:

n = broj uzoraka

f = učestalost pojave

x = činilac trajnosti sira (pH, % NaCl i drugo)

y = brzina kvarenja

Sx = suma x

S_y = suma y

M_x = prosjek vrijednosti za činioce trajnosti $M_x = \frac{S_x}{n}$

M_y = prosjek vrijednosti za brzinu kvarenja $M_y = \frac{S_y}{n}$

S_{xy} = suma xy

$r(y,x)$ = koeficijent korelacije

$$r(y,x) = \frac{S_{xy} - \frac{S_x S_y}{n}}{\sqrt{(S_x^2 - \frac{(S_x)^2}{n})(S_y^2 - \frac{(S_y)^2}{n})}}$$

Zbog kompariranja rezultata korelacije pojedinih činilaca trajnosti topljenog sira s brzinom kvarenja sira, navode se granične vrijednosti za koeficijent korelacije na razini statističke značajnosti 5% i 1% za $n-2$ stupnja slobode (Kramer i Twigg, 1978):

$$r_{0,05}(55) = 0,262$$

$$r_{0,01}(55) = 0,346$$

$$r_{0,05}(17) = 0,456$$

$$r_{0,01}(17) = 0,575$$

$r^2(y,x)$ = koeficijent determinacije

\bar{Y} = pravac regresije

$$\bar{y} = a + bx$$

$$b = \frac{S_{xy} - \frac{S_x S_y}{n}}{S_x^2 - \frac{(S_x)^2}{n}}$$

$$a = b(-M_x) + M_y$$

$s^2(oR)$ = varijanca oko regresije

$$s^2(oR) = \frac{S(y - \bar{Y})^2}{n-2}$$

$s(Y)$ = standardna greška oko regresije

$$s(y) = \sqrt{s^2(oR)}$$

Eksperimentalni podaci podvrgnuti su statističkoj obradi te su izračunate prosječne vrijednosti zavisne i nezavisne varijable, njezine kvantitativne povezanosti pomoću koeficijenta korelacije i determinacije, a kvantitativna veza izračunata je modelom jednadžbe regresije, njene varijance i standardne greške.

Rezultati istraživanja

U tabeli 2. prikazani su rezultati istraživanja ovisnosti trajnosti topljenog sira »Domino« izražene brzinom kvarenja (y) u odnosu na početnu pH vrijednost sira (x) čuvanog u uvjetima sobne temperature ($21 \pm 2^\circ \text{C}$) i u termostatu (37°C).

Iz navedenih podataka vidljivo je da je prosječna početna pH vrijednost promatranih uzoraka topljenog sira iznosila 5,82 tipa »A«* kvarenja topljenog sira.

U tabeli su navedene i minimalne te maksimalne vrijednosti.

Prateći promjenu brzine kvarenja sira, kao zavisne varijable (y), i promjenu pH vrijednosti topljenog sira, kao nezavisne varijable (x), ustanovljeno je da kvalitativna povezanost među njima, izražena koeficijentom korelacije, pokazuje za tip »A« kvarenja sira u sobnim i termostatskim uvjetima čuvanja ove vrijednosti:

$$r(y, x) = 0,3509 \text{ (sobna temperatura) i}$$

$$r(y, x) = 0,4247 \text{ (termostat } 37^\circ \text{ C)}$$

Uspoređujući ove rezultate s tabelarnim graničnim vrijednostima, može se zaključiti da su rezultati signifikantni, kako na razini 5%, tako i na 1%.

Provjerom efikasnosti modela funkcionalnog odnosa pH vrijednosti sira i brzine kvarenja, izračunati su koeficijenti determinacije (r^2), koji su, za navedene toplinske uvjete čuvanja sira, iznosili:

$$r^2(y, x) = 0,1231 \text{ (sobna temperatura) i}$$

$$r^2(y, x) = 0,1803 \text{ (termostat } 37^\circ \text{ C)}$$

Utjecaj pH vrijednosti na trajnost eksperimentalnog topljenog sira »Domino« iznosi 12,31%, odnosno, 18,04% u granicama pH (5,41 do 6,50 i srednje vrijednosti 5,82). Drugi činioci trajnosti uvjetuju sav ostali utjecaj na trajnost tog sira.

Kvantitativna povezanost navedenih varijabli bila je izražena linearnim modelom, odnosno, jednadžbom regresije 1. stupnja koja glasi:

$$\bar{Y} = -5,722 + 1,309 x \text{ (sobna temperatura) i}$$

$$\bar{Y} = -10,074 + 3,767 x \text{ (termostat } 37^\circ \text{ C)}$$

Grafički prikaz ovih jednadžbi označen je s 3.

Na temelju izračunatih podataka jednadžbe regresije ovisnosti brzine kvarenja sira o promjenama njegove početne pH vrijednosti i eksperimentalnih vrijednosti brzine kvarenja proizlazi mogućnost izračunavanja disperzije »oko regresije«, odnosno, standardne greške regresije koje su, u navedenim slučajevima, iznosile:

$$s(y) = 0,953 \text{ (sobna temperatura) i}$$

$$s(y) = 2,191 \text{ (termostat } 37^\circ \text{ C)}$$

Ovi rezultati ukazuju da izračunati matematički model brzine kvarenja izazvan promjenama pH vrijednosti sira ne daje, u statističko-matematičkom smislu, najpouzdanije podatke za zaključke. Ipak, eksperimentalne i izračunate vrijednosti pokazuju da je pH vrijednost topljenog sira jedna od varijabli koja utječe na proces kvarenja sira.

Kvarenje topljenog sira, označeno kao tip »B«**, negativnih je vrijednosti korelacije za oba uvjeta temperature čuvanja sira.

$$r(y, x) = -0,4885 \text{ (sobna temperatura) i}$$

$$r(y, x) = -0,2843 \text{ (termostat } 37^\circ \text{ C)}$$

* U tijestu se šire bijele mrlje truleži. Sir se nadima i izrazito je neugodna mirisa

** Sir postaje bijel, morak i lomi se poput krede. Povećava se kiselost sira. Miris je kiseo.

Tabela 2. Utjecaj pH vrijednosti topljenog sira (x) na brzinu kvarenja (y)
 Table 2 Influence of pH value of processed cheese (x) on speed of deterioration (y)

Tip kvarenja	Tempe- ratura (°C)	Broj uzoraka (n)	pH topljenog sira $\frac{x \text{ min}}{x \text{ max}}$		\bar{M}_x	Brzina kvar. (My)	Koefic. korelacije r (y,x)	Koefic. determinac. $r^2(y,x)$	Pravac regresije $\hat{Y} = a + bx$	Varijanca oko regr. $s^2(O.R)$	Stand. greška regresije s (y)
A	21	57	5,41	6,50	5,82	1,90	0,3509	0,1231	$\hat{Y} = -5,722 + 1,309x$	0,908	0,953
A	37	57	5,41	6,50	5,82	3,86	0,4247	0,1803	$\hat{Y} = -18,074 + 3,767x$	4,800	2,191
B	21	19	5,41	6,30	5,84	2,46	-0,4685	0,2392	$\hat{Y} = 20,483 - 3,083x$	1,752	1,324
B	37	19	5,41	6,30	5,84	6,01	-0,2843	0,0808	$\hat{Y} = 31,576 - 4,373x$	12,568	3,545

Tip kvarenja — Type of deterioration

Broj uzoraka — Number of samples

Brzina kvarenja (My) — Speed of deterioration (My)

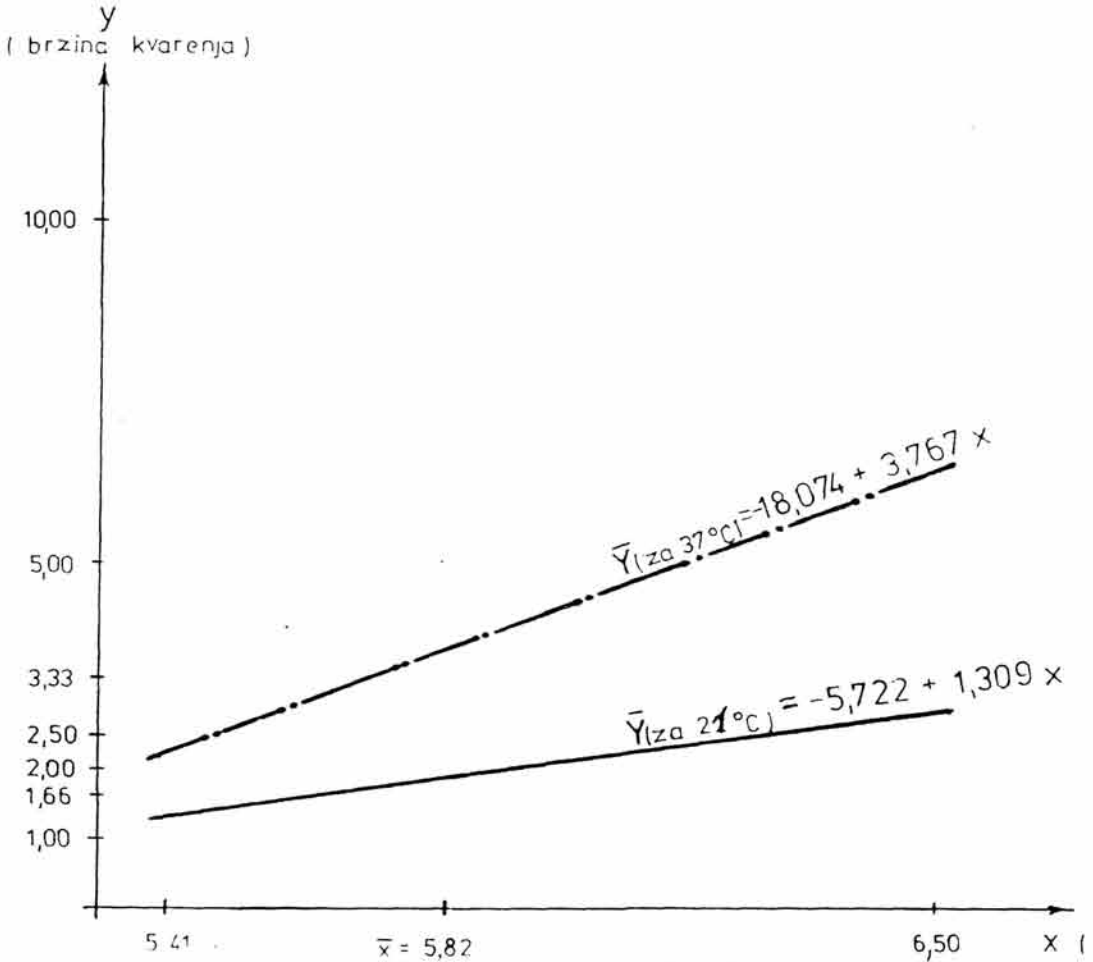
Pravac regresije — Regression line

Koeficijent korelacije — Coefficient of correlation

Standardna greška regresije — Standard error of regression /s(y)/

Sir s višim početnim pH vrijednostima duže odolijeva naglom zakiseljavanju sira izazvanom mikrobiološkom aktivnošću u siru zbog svoje veće puferne sposobnosti, što je razlogom negativne korelacije.

Za ovu vrstu kvarenja topljenog sira u oba uvjeta temperature čuvanja izračunati parametri za kvantitativni odnos varijabli prikazani su u tabeli 2. i grafičkom prikazu 4. Oni izražavaju već spomenuti negativan odnos varijabli u kvantitativnom smislu u oba zadana režima temperature.



Grafikon 3. Pravci regresije za odnose pH i brzine kvarenja topljenog sira
(Tip kvarenja »A«, n = 57)

Fig. 3. Regression lines for relations between pH values and speed of deterioration of processed cheese

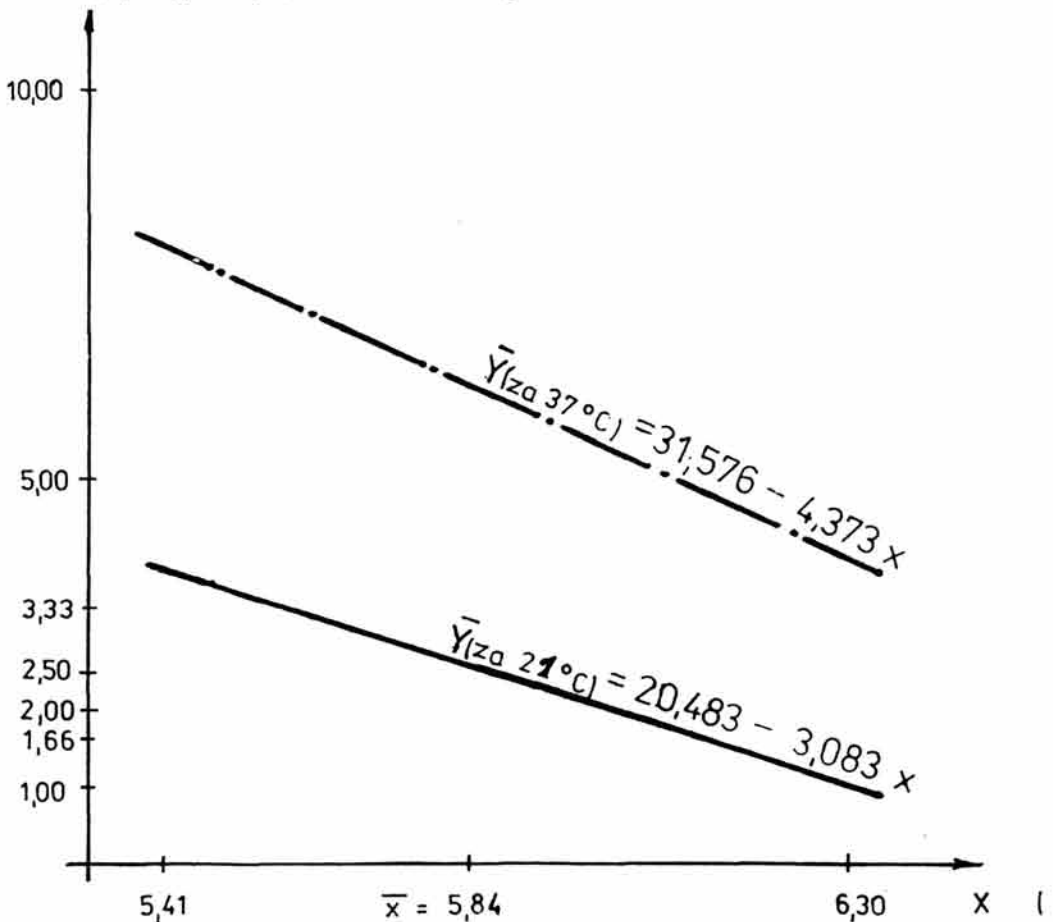
Tip kvarenja »A« — Type of deterioration »A«
Brzina kvarenja — Speed of deterioration

$$\bar{Y} = 20,483 - 3,083 x \text{ (sobna temperatura) i}$$

$$\bar{Y} = 31,576 - 4,373 x \text{ (termostat } 37^\circ \text{C)}$$

Diskusija

Kao neophodna polazna osnova u istraživanju trajnosti topljenog sira analiziran je kemijski sastav i praćena aktivnost nekih skupina mikroorganizama ukupno 76 uzoraka topljenog sira iz eksperimentalne proizvodnje neposredno poslije proizvodnje uzoraka, odnosno, dan kasnije kada su uzorci topljenog sira poprimili sobnu temperaturu.



Grafikon 4. Pravci regresije za odnose pH i brzine kvarenja topljenog sira
(Tip kvarenja »B«, n = 19)

Fig. 4. Regression lines for relations between pH values and speed of deterioration of processed cheese

Tip kvarenja »B« — Type of deterioration »B«

Brzina kvarenja — Speed of deterioration

U tabeli 3. prikazani su prosječni rezultati istraživanja kemijskog sastava topljenog sira iz eksperimentalne proizvodnje prema tipovima kvarenja topljenog sira i kumulativno.

Tabela 3. Prosječni kemijski sastav topljenog sira
Table 3 Average composition of processed cheese

	Tip kvarenja sira	Type of cheese deterioration	Ukupno Total
	A	B	
n	57	19	76
mast % – fat per cent	18,99	19,63	19,15
voda % – water per cent	57,96	57,91	57,95
suha tvar % – total solids per cent	42,04	42,09	42,05
mast u suhoj tvari% – fat in total solids per cent	45,17	46,63	45,54
NaCl%	1,147	1,119	1,140
pH	5,82	5,84	5,825
°SH	48,67	55,07	50,27

Početne bakteriološke karakteristike svih eksperimentalno proizvedenih uzoraka ustanovljene su također neposredno poslije proizvodnje, a prosječne vrijednosti navedene su za oba tipa kvarenja topljenog sira i kumulativno.

Tabela 4. Prosječna mikrobiološka kvaliteta topljenog sira
Table 4 Average microbiological quality of processed cheese

	Tip kvarenja sira Type of cheese deterioration		Ukupno Total
	A	B	
	Broj u 1 gramu	Number in 1 g	
n Broj uzoraka N° of samples	57	19	76
koliformne bakterije coliform count	—	—	—
aerobne spirotvorne bakterije aerobic spore-forming bacteria	78	105	85
anaerobne spirotvorne bakterije anaerobic spore-forming bacteria	132	142	134
spirotvorne bakterije ukupno spore-forming bacteria total	210	247	219
ukupan broj mikroorganizama total colony count	5.350	11.368	6.855

Kako u uzorcima nije bilo koliformnih bakterija, izostalo je i određivanje *Escherichiae coli*. Osim toga, treba naglasiti da je u uzorcima sira tipa B kvarenja (omotač šušti, a sir postaje bijel, moker i lomljiv) prosječan ukupni

broj mikroorganizama u 1 gramu topljenog sira prelazio 10.000 što se nije događalo kvarenjem sira tipa »A« (razgradnja sira i nadimanje).

Prosječan ukupan broj mikroorganizama u 1 gramu svih uzoraka iznosio je 6.855.

Ukupan broj sporotvornih bakterija utvrđen je zbrajanjem broja aerobnih i anaerobnih bakterija i iznosio je, prosječno, za sve uzorke topljenog sira 219.

Pojava kvarenja sira

Prilikom istraživanja trajnosti proizvedenog topljenog sira uočena su dva osnovna tipa kvarenja topljenog sira koja se bitno razlikuju svojim značajkama pa se razlikuje tip »A« i tip »B« kvarenja sira. Zajedničko vanjsko obilježje je mokra kutija i manje ili više napuhnuto Al-omotač.

1. Kvarenje topljenog sira u tipu »A« uočeno je u 57 uzoraka ili 75% pokusnih topljenja. Osnovno obilježje kvarenja topljenog sira slično je kvarenju sira izazvanom proteolitičkim i saharolitičkim klostridijama. U tijestu sira se razvijaju bijele mrlje truleži koje se postupno šire dok posve ne razgrade sir.

Česti su slučajevi nadimanja sira nastajanjem sve veće šupljine u nabujaloj masi sira uz nadimanje omotača. Te se pojave često isprepliću, a uvijek ih prati intenzivan neugodan miris.

Mikroskopsku sliku preparata, izoliranih mikroorganizama iz uzoraka topljenog sira zahvaćenih tipom »A« kvarenja sira, karakterizira prisutnost klostridija i njihovih spora. Osim toga, prisutni su i drugi štapići i okrugli oblici bakterija razmješteni u vidnom polju samostalno ili u nakupinama.

Ukupan broj mikroorganizama u svim uzorcima nije prelazio 10.000 u jednom gramu, a prosječno je iznosio 5.350 (tabela 4). Broj sporotvornih bakterija je prosječno iznosio 210 bakterija u gramu (tabela 4).

Ovakvo kvarenje topljenog sira uočeno je u uzorcima proizvedenim bez dodatka sirutke u prahu. Kada je smjesi sira za topljenje dodana sirutka u prahu, ovaj se tip kvarenja sira javio u 50% uzoraka (tabela 5).

Tabela 5. Odnos dodatka sirutke u prahu i tipa kvarenja sira

Table 5 Relation between addition of dry whey and type of cheese deterioration

Dodatak sirutke Addition of dry whey	-		+	
	»A«	»B«	»A«	»B«
Tip kvarenja sira Type of cheese deterioration				
Broj uzoraka Number of samples	38 (50%)	0	19	19 (25%)

2. Broj uzoraka topljenog sira tipa »B« kvarenja iznosi 19 ili 25%. Kvarenje ovih uzoraka karakterizira porast kiselosti, kako aktivne tako i titracijske, što nije slučaj kvarenja sira tipa »A« (tabela 6). Sir postaje bijel kao bijeli salamureni sir, mokr, lomi se poput krede, a mirisa je intenzivno kiselog. U plastičnom omotaču vidljiv je mjehurić plina u izdvojenoj tekućini. Ovaj je tip kvarenja sira uočen samo u siru kojem je tijekom proizvodnje dodana sirutka u

prahu (100% slučajeva).

Tabela 6. Kretanje kiselosti prilikom kvarenja sira tipa »B« u uvjetima temperature 37°C.

Table 6 Variation of acidity during type »B« deterioration of processed cheese samples kept at 37°C

Uzorak Sample	Početna vrijednost Initial value		Poslije 14 dana After a fortnight		Poslije 28 dana After 28 days	
	pH	°SH	pH	°SH	pH	°SH
1	5,98	58,4	4,87	135,2	—	—
2	6,30	40,8	5,88	77,6	4,87	121,6

Mikroskopsku sliku preparata izoliranih mikroorganizama iz topljenog sira zahvaćenog kvarenjem tipa »B« karakterizira velik broj štapića bakterija uzročnika naglog zakiseljavanja topljenog sira fermentacijom laktoze.

Ukupan broj mikroorganizama u 1 gramu topljenog sira prelazio je 10.000 i iznosio prosječno 11.368 (tabela 5). Povećan je bio i ukupni broj spirovornih bakterija i iznosio je prosječno 247 bakterija u 1 gramu (tabela 4).

Brzina kvarenja sira

Svi eksperimentalno proizvedeni uzorci topljenog sira držani u termostatu (37°C) počeli su se kvariti prije isteka roka od 49 dana. Od 76 proizvedenih uzoraka topljenog sira čuvanih u uvjetima sobne temperature (21 ± 2°C), 20 uzoraka ili 26,31% nije se organoleptički promijenilo ni poslije isteka zadano razdoblja.

Prema podacima u tabeli 2. proizlazi da je za 57 uzoraka topljenog sira tipa »A« kvarenja prosječna brzina kvarenja (y) prosječne pH vrijednosti 5,82 iznosila za zadane temperature:

My : 1,90 (sobna temperatura)

My : 3,86 (termostat 37°C)

Kvarenje sira nastupilo je u uvjetima sobne temperature prosječno poslije isteka 5,26 tjedana ($y = \frac{10}{x}$ odnosno $x = \frac{10}{1,90}$), što preračunato u dane iznosi 36,8 dana, a u termostatu poslije 2,59 tjedana ili 18,1 dana.

Za 19 uzoraka topljenog sira, kvarenja tipa »B«, prosječne pH vrijednosti 5,84, prosječna je brzina kvarenja (y) u uvjetima navedenih temperatura držanja sira bila sljedećih vrijednosti:

My : 2,46 (sobna temperatura)

My : 6,01 (termostat 37°C).

Podaci ukazuju da su u siru tipa »B« kvarenja nastupile organoleptičke promjene prosječno poslije isteka 4,06 tjedana ili 28,4 dana (sobna temperatura), a poslije 1,66 tjedana ili 11,6 dana u termostatu (37°C).

Usporedba prosječne brzine kvarenja topljenog sira (My) u oba režima temperature za tip »A« kvarenja pokazuje da je brzina kvarenja uzoraka topljenog sira držanih u termostatu (37°C) 2,03 puta veća u odnosu na sobnu temperaturu (21 ± 2°C).

Podaci o prosječnim brzinama kvarenja uzoraka topljenog sira tipa »B« (tabela 2) ukazuju da je sir u uvjetima sobne temperature 2,44 puta trajniji u odnosu na sir držan u termostatu (37°C).

Komparacijom brzina kvarenja uzoraka topljenog sira (My) u istim uvjetima temperature držanja ustanovljeno je da se i sir držan u termostatu (37°C) tipa »B« kvarenja, kviri 1,55 puta brže od uzoraka tipa »A«. Taj je odnos u uvjetima sobne temperature izražen indeksom 1,29.

Ekperimentalni uzorci topljenog sira »Domino« (n = 32, pH 5,55—5,83—5,97), izloženi u Zavodu za mljekarstvo Fakulteta poljoprivrednih znanosti u termostatu (21°C) bili su ispravnih organoleptičkih svojstava i 100 dana poslije proizvodnje. Uzorci (n = 16) pH 6,33 i 6,25 bili su naduti, neprijatna okusa i mirisa 19-og i 28-og dana.

Praćenje postupaka proizvodnje topljenog sira i utvrđivanje trajnosti uzoraka iz pokusne proizvodnje — neka zapažanja

Iz eksperimentalne serije topljenog sira za mazanje »Domino« s 45% masti u suhoj tvari proizvedene u Industriji mliječnih proizvoda »Sirela« u Bjelovaru, 76 uzoraka je uvršteno u pokus istraživanja utjecaja kiselosti na trajnost topljenog sira. Osim zaključaka izvedenih na temelju statističke obrade analitičkih podataka zapaženo je:

— Količine dodane kuhinjske soli od 0,88% do 1,47% ne utječu na trajnost topljenog sira.

— Dodatak sirutke u prahu u smjesu za topljenje povećava opasnost od kvarenja topljenog sira povećane zastupljenosti termorezistentnih mikroorganizama što će uvjetovati naglo zakiseljavanje topljenog sira.

— Sporotvorne bakterije, čija se aktivnost povećava porastom pH vrijednosti topljenog sira, uzročnici su kvarenja sira tipa »A«.

— Držanje topljenog sira u termostatu (temperatura 37°C) tijekom 7 dana pogodan je oblik dopune laboratorijskih analiza kontrole trajnosti topljenog sira prije slanja na tržište.

— Trajnost topljenog sira, odnosno sposobnost očuvanja kvalitete, vrlo je kompleksan proces i rezultat sume interakcija niza činilaca.

Zaključak

Rezultati istraživanja i statističke obrade podataka o utjecaju kiselosti, izražene kao pH vrijednost, podataka o broju sporotvornih bakterija i ukupnom broju mikroorganizama u uzorcima topljenog sira za mazanje »Domino« iz eksperimentalne serije (n = 76) dopuštaju zaključak:

1. U tehnološkim granicama 5,4 do 6,5, pH vrijednost topljenog sira utječe znatno na brzinu kvarenja. To potvrđuje korelacijska povezanost, odnosno, kvalitativni i kvantitativni pokazatelji odnosa ta dva parametra. Samo približavanje pH vrijednosti neutralnoj reakciji stvara povoljne uvjete za razvoj sporotvornih bakterija u topljenom siru, i kvarenje.
2. Na brzinu kvarenja topljenog sira najviše utječu preživjeli termorezistentni mikroorganizmi. To potvrđuje izuzetno visoka korelacijska povezanost izbora kvalitetne sirovine i toplinske obrade topljenog sira.
3. Držanje sira u uvjetima kontrole temperature (termostat 37°C) povećava

brzinu kvarenja sira za više od dva puta u odnosu na držanje u uvjetima sobne temperature ($21 \pm 2^\circ\text{C}$).

EFFECT OF ACIDITY ON STABILITY OF PROCESSED CHEESE

Summary

The effect of acidity on stability of processed cheese was studied using results of chemical and microbiological analyses and sensory evaluation. Cheese samples ($n = 76$) were made from 22 melting blends after technological scheme for processed soft cheese »Domino« from regular production programme in »Sirela« Dairy Bjelovar, on »Stephan« melting unit, from 1983 to 1985.

Research hypothesis is based on the assumption that acidity of medium would be one of essential growth limiting factors of thermoresistant microorganisms agents of cheese spoiling and that pH value of cheese would influence the spoiling process, namely the stability of processed cheese.

Analytical results and processing data suggest the conclusion that the pH values of processed cheese from 5.4 to 6.5 influence the speed of cheese spoiling, two parameters being correlatively linked. Only pH values approaching neutral reaction form good conditions for development of sporeforming bacteria and cheese deterioration. The speed of cheese deterioration is mostly influenced by surviving heat-resistant microorganisms. There was very high correlative linkage between the quality of raw melting material and heat treatment of processed cheese and its spoiling speed.

Cheese samples stored at control temperature (incubator 37°C) deteriorated twice as fast as those stored at room temperature ($21 \pm 2^\circ\text{C}$).

Additional index words: processed cheese — acidity, deterioration, stability.

Literatura

- BACH, I. (1964): Mikrobiologija topljenih sireva *Mljekarstvo* (2) 31—36.
- BECKER, E. und NEY, K. H. (1965): Einfluss verschiedener Schmelzsalze auf die Qualität und Haltbarkeit von Schmelzkäse *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 4.
- BOHÁČ, V. (1964): Výroba tavených sýrů SNTL Praha.
- BONELL, W. (1971): Chemisch-physikalische Prozesse bei der Herstellung von Schmelzkäse *Deutsche Molkerei-Zeitung* (33) 1415—1420.
- BOTTAZZI, V. (1983): Clostridi e fermentazioni butirriche dei formaggi *L'industria del latte*, 3.
- BRUNCKE, R. (1971): Qualitätsbewertung von Milck und Milcherzeugnissen Leipzig.
- CARIĆ, Marijana, GAVARIĆ, D., MILANOVIĆ, Spasenija, KULIĆ, Ljiljana i RADOVANČEV, Ž. (1985): Utjecaj različitih emulgatora na kvalitet topljenog sira u »Mlekoprodukt«-u Zrenjanin, *Mljekarstvo* (6) 163—176.
- CARINI, S. (1983): I clostridi causa del gonfiore tardivo nei formaggi *L'industria del latte*, 3.

- ČERNA, Eva a MERGL, M. (1971): Laboratorní kontrolní metody v mlékařství SNTL, Praha.
- DAVIS, J. G. (1965): Cheese I—II, London.
- DEMETER, K. und ELBERTZHAGEN, H. (1968): Grundriss der milchwirtschaftlichen Mikrobiologie, Hildesheim — Kempten.
- DESROSIER, N. W. and DESROSIER, J. N. (1978): The technology of food preservation Westport, Connecticut.
- DOLEŽÁLEK, L. (1962): Mikrobiologie mlékařského a tukařského průmyslu SNTL, Praha.
- EGGER, K. (1955): Das moderne Schmelzkäseverfahren Bern.
- FAO/WHO (1978): Allgemeiner Standard für Käse *Milchwissenschaft* (11) 683—685.
- FILAJDIĆ, M. i RITZ, M. (1969): Primjena statistike u kontroli kvaliteta proizvoda mljekarske industrije *Mljekarstvo* (12) 277—281.
- FILIPOVIĆ, I. i SABIONCELLO, P. (1970): Laboratorijski priručnik Zagreb.
- FOISSY, E. und SCHREI, F. (1982): Inhibition von *Clostridium tyrobutyricum* durch die kombinatorische Wirkung von Natriumnitrat, pH-Wert und Kochsalz XXI Medunarodni mljekarski kongres, Moskva I, 483—484.
- FRAZIER, W. C. and WESTHOFF, D. C. (1978): Food Microbiology, New York.
- GINZINGER, W. (1982): Einfluss von Temperatur und pH-Wert auf die proteolitische Aktivität von Rohmilchkeimen XXI Medunarodni mljekarski kongres Moskva.
- GIRAFFA, G. (1984): Difetti di origine microbiologica nei formaggi fusi *Il latte*, 9.
- GUDKOV, A. V. i PERFILJEV, G. D. (1980): Faktorji limitirajušćie rost sporovjih bakterii v sirah **Moločnaja promišlennost**, 2.
- HADR, A. i TINJAKOV, V. G. (1978): Primenenie konservirajušćih vešestev pri proizvodstve plavljenijih sirov **Moločnaja promišlennost**, 3.
- HOBRECHT, R. (1975): Untersuchung über Keimstatus und Haltbarkeit von Schmelzkäsekonserven *Milchwissenschaft* (11) 681—689.
- JOKSIMOVIĆ, J. (1977): Osnovi kontrole i upravljanja kvalitetom u proizvodnji hrane, Beograd.
- KAY, H. W. (1972): Internationaler Standard für Käse, *Milchwissenschaft* (4) 209—212.
- KAY, H. W. (1975): Internationale Grundsatzbestimmungen für Milch und Milchprodukte *Milchwissenschaft* (8) 482—487.
- KLETER, G., LAMMERS, W. L. and VOS, E. A. (1984): The influence of pH and concentration of lactic acid and NaCl on the growth of *Clostridium tyrobutyricum* in whey and cheese, 2. Experiments in cheese *Netherlands Milk and Dairy Journal* 38 (1) 34—41.
- KNEZ, V. (1960): Výroba sýrù SNTL Praha.
- KRAMER, A. and TWIGG, B. A. (1970): Quality Control for the Food Industry Westport, Connecticut.
- KRŠEV, Ljerka (1986): Mikrobiološki aspekti proizvodnje topljenih sireva *Mljekarstvo* (11) 335—338.
- LEE, B. O., PAQUET, D. und ALAIS, C. (1982): Biochemische Untersuchungen der Schmelzkäsemasse mit Hilfe eines Modellsystems XXI Medunarodni mljekarski kongres, Moskva I, 503.
- LÜCK, E. (1977): Chemische Lebensmittelkonservierung Berlin—Heidelberg—New York.
- MANN, E. J. (1974): Procesed cheese *Dairy Industries International* 43.
- MARKEŠ, M. (1963): Utjecaj tehnološkog procesa i mikroorganizama na kvalitetu i trajnost topljenog sira *Mljekarstvo* (4) 75—79.
- MARKEŠ, M. (1964): Karakteristike kvaliteta naših topljenih sireva *Mljekarstvo* (2) 25—28.
- MEYER, A. (1965): Stari i novi putevi proizvodnje topljenih sireva *Ibidem* (7) 154—158, (8) 178—182.

- MEYER, M. (1966): Naučne osnove i praksa proizvodnje topljenih sireva *Ibidem* (9) 202—210, (10) 225—273, (11) 253—258.
- MILLER, I. und KANDLER, O. (1967): Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Sporenabtötung im Bereich der Ultra-Hocherhitzung *Milchwissenschaft* (11) 686—691.
- MIOČEVIĆ, D. i OSTOJIC, M. (1983): Utjecaj termičkih tretmana na veću održivost sira Zbornik Biotehniške fakultete 8, Ljubljana.
- MITIĆ, Stojanka, OTENHAJMER, Ivanka, BOROTA, Milka (1972): Prilog poznavanju stanja mikrobiološkog kvaliteta topljenog sira *Mljekarstvo* (9) 200—205.
- PEVCIN, H. (1970): Polifosfati za topljeni sir *Mljekarstvo* (11) 242—244.
- PETROVIĆ, Dušica (1971): Značaj i problemi u proizvodnji topljenih sireva *Ibidem* (5) 113—116.
- Pravilnik o metodama obavljanja mikrobioloških analiza i superanaliza živežnih namirnica, Službeni list SFRJ 25/1980.
- Pravilnik o kakvoći mlijeka, mlječnih proizvoda, sirila i čistih kultura Službeni list SFRJ 51/1982.
- Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i metodama hemijskih i fizičkih analiza mleka i proizvoda od mleka *Ibidem* 32/1983.
- Pravilnik o uvjetima u pogledu mikrobiološke ispravnosti kojima moraju udovoljavati živežne namirnice u prometu *Ibidem* 45/1983.
- PULAY, G. (1971): Neues über einige die Lebenstätigkeit der Buttersäurebakterien beeinflussende Faktoren unter besonderer Berücksichtigung der Haltbarkeit von Schmelzkäsen 11. međunarodno savjetovanje o topljenom siru Deidesheim i Ladenburg, 2—6 XI 1971. *Joha* 2, 3—24.
- RAŠIĆ, J. (1960): Mikroorganizmi prouzrokovaci kasnog nadimanja sireva *Mljekarstvo* (2) 37—40.
- ROSSI, G. (1977): *Manuale di Tecnologia casearia* Bologna.
- SABADOŠ, D. (1963): Čiste kulture — aktuelni faktori kvalitete mliječnih proizvoda *Mljekarstvo* (5) 98—102.
- SABADOŠ, D. (1968): Topljeni sirevi (rukopis).
- SABADOŠ, D. (1970): Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda, Zagreb.
- SCHULZ, M. E. und VOSS, E. (1965): *Das grosse Molkerei-Lexikon*, Kempten.
- SLANOVEC, Tatjana (1982): *Sirarstvo*, ČZP Kmečki glas, Ljubljana.
- ŠABEC, S. (1955): Topljeni sir *Mljekarstvo* (8) 169—174.
- ŠIPKA, M. (1970): Neki problemi u proizvodnji topljenih sireva *Ibidem* (11).
- VAN DEN BERG, G. und de VRIES, E. (1974): Die Zusammenhang zwischen den Faktoren die den pH von Käse beeinflussen *Milchwissenschaft* (4) 214—218.

Adresa autora — Author's address:

Mr. Josip Prohaska
 «Sirela», d.d.
 Bjelovar, V. Sredice 11

Primljeno — Received:

15. 11. 1993.