

Zbrinjavanje sirutke nakon proizvodnje sira u tipu mozzarelle

Zaninović, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:204:380492>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**ZBRINJAVANJE SIRUTKE NAKON PROIZVODNJE SIRA U
TIPU MOZZARELLE**

DIPLOMSKI RAD

MARIO ZANINOVIĆ

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi

**ZBRINJAVANJE SIRUTKE NAKON PROIZVODNJE SIRA U
TIPU MOZZARELLE**

DIPLOMSKI RAD

MARIO ZANINOVIĆ

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

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Mario Zaninović**, JMBAG 0119044400, rođen 14.05.1997. u Zagrebu,
izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

ZBRINJAVANJE SIRUTKE NAKON PROIZVODNJE SIRA U TIPU MOZZARELLE

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 **Mario Zaninović**, JMBAG 0119044400, naslova

ZBRINJAVANJE SIRUTKE NAKON PROIZVODNJE SIRA U TIPU MOZZARELLE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|-------------------------------------|--------|-------|
| 1. | Izv.prof.dr.sc. Milna Tudor Kalit | mentor | _____ |
| 2. | Izv.prof.dr.sc. Vanja Jurišić | član | _____ |
| 3. | Izv.prof.dr.sc. Iva Dolenčić Špehar | član | _____ |

Zahvala

Ovime zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Milni Tudor Kalit na pomoći, susretljivosti i razumijevanju tijekom pisanja diplomskog rada, obitelji na strpljenju i potpori te kolegama i prijateljima koji su obogatili ovo razdoblje studiranja i služili kao inspiracija.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj istraživanja.....	2
2. Pregled literature.....	3
2.1. Sirutka.....	3
2.1.1. Nutritivna vrijednost sirutke.....	3
2.1.2. Utjecaj sirutke na okoliš.....	5
2.1.3. Mogućnosti iskorištavanja sirutke.....	5
2.2. Skuta.....	6
2.3. Bioplinška postrojenja.....	7
2.3.1. Anaerobna digestija.....	8
2.3.2. Sirovine za digestiju.....	9
3. Materijali i metode.....	10
3.1. Proizvodnja sira u tipu mozzarella i proizvodnja skute.....	10
3.2. Analize fizikalnih svojstava i kemijskog sastava sirutke i skute.....	14
3.3. Određivanje senzornih svojstava skute.....	14
3.4. Statistička obrada podataka.....	15
4. Rezultati i rasprava.....	16
4.1. Fizikalna svojstva i kemijski sastav skute.....	16
4.2. Senzorna svojstva skute.....	16
4.3. Fizikalna svojstva i kemijski sastav sirutke.....	17
4.4. Kemijska potrošnja kisika (KPK) sirutke.....	18
5. Zaključak.....	21
6. Popis literature.....	22
Životopis.....	26

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Mario Zaninović**, naslova

ZBRINJAVANJE SIRUTKE NAKON PROIZVODNJE SIRA U TIPU MOZZARELLE

Sirutka, glavni nusproizvod proizvodnje sira, zbog količine u kojoj nastaje, sastava organske tvari i visokih vrijednosti biokemijske te kemijske potrošnje kisika (BPK i KPK), ozbiljni je zagađivač okoliša te se mora adekvatno zbrinuti. Jedna od mogućnosti je korištenje kao sirovine za proizvodnju skute, proizvoda visoke nutritivne vrijednosti, te kao kosupstrat za proizvodnju bioplina. S obzirom da se u proizvodnji mozzarella koagulacija mlijeka provodi dodatkom sirila u prethodno zakiseljeno mlijeko, sirutka koja nastaje ima nižu pH vrijednost. Upravo su pH vrijednost i sastav organske tvari sirutke i najvažniji preduvjeti za njezino iskorištenje. Cilj ovog rada je istražiti potencijal zbrinjavanja sirutke nastale nakon proizvodnje mozzarella kroz proizvodnju skute i teorijski utvrditi mogućnost njenog zbrinjavanja kroz proizvodnju bioplina.

U pilot pogonu Zavoda za mljekarstvo iz sirutke nastale nakon proizvodnje sira u tipu mozzarella proizveden je albuminski sir skuta u tri ponavljanja/šarže. Provedene su analize fizikalno-kemijskih svojstava sirutke prije i poslije proizvodnje skute te fizikalno-kemijskih i senzorskih svojstava skute. Kako bi se utvrdila mogućnost korištenja sirutke u proizvodnji bioplina provedeno je određivanje KPK vrijednosti sirutke prije i poslije proizvodnje skute. Sirutka koja nastaje nakon proizvodnje sira u tipu mozzarella prikladna je za preradu u skutu. Ukupna ocjena senzornih svojstava skute iznosila je 19,02 od maksimalnih 20. Sirutka nakon proizvodnje skute imala je značajno ($P < 0,01$) manji sadržaj suhe tvari, mliječne masti, proteina i nižu pH vrijednost u odnosu na sirutku prije proizvodnje skute, dok su sadržaj laktoze i KPK bili značajno ($P < 0,01$) veći. Fizikalno-kemijska svojstva sirutke nakon proizvodnje skute, uz iznimku pH vrijednosti, ukazuju na veći potencijal u proizvodnji bioplina u odnosu na sirutku prije proizvodnje skute.

Ključne riječi: mozzarella, sirutka, skuta, anaerobna digestija, bioplin

Summary

Of the master's thesis - student **Mario Zaninović**, entitled

THE MANAGEMENT OF WHEY AFTER PRODUCTION OF MOZZARELLA-TYPE CHEESE

Whey, the main by-product of cheese production, is a serious source of environmental pollution due to the quantity, the composition of the organic matter and the high levels of biochemical and chemical oxygen consumption (BOD and COD) and must be disposed of in an appropriate manner. One possible use is as a raw material for the production of albumin cheese, a product with high nutritional value, and as a co-substrate for the production of biogas. As milk coagulation in the production of mozzarella is achieved by adding rennet to previously acidified milk, the resulting whey has a lower pH value. The pH value and the composition of the organic matter of whey are the most important prerequisites for its utilization. The aim of this work is to investigate the potential of whey utilisation after mozzarella production through the production of albumin cheese and to theoretically determine the possibility of its utilisation through the production of biogas.

Albumin cheese was produced in three replicates/batches from the whey collected after the production of mozzarella type cheese in the pilot plant of the Department of Dairy Science. Analyses of the physico-chemical properties of the whey before and after the production of albumin cheese and the physico-chemical and sensory properties of albumin cheese were carried out. In order to determine the possibility of using whey for biogas production, the COD value of the whey before and after the production of albumin cheese was determined. The whey obtained after the production of mozzarella type cheese is suitable for processing into albumin cheese. The overall evaluation of the sensory properties of albumin cheese was 19.02 out of a maximum of 20 points. The whey after the production of albumin cheese had a significantly ($P < 0.01$) lower content of dry matter, milk fat and protein as well as a lower pH value compared to the whey before the production of albumin cheese, while the content of lactose and COD was significantly ($P < 0.01$) higher. The physico-chemical properties of the whey after albumin cheese production indicate a higher potential for biogas production than the whey before albumin cheese production, with the exception of pH.

Keywords: mozzarella, whey, albumin cheese, anaerobic digestion, biogas

1. Uvod

Potreba za zelenom energijom, odnosno energijom iz obnovljivih izvora, sve je očiglednija u kontekstu globalnih izazova poput klimatskih promjena, zagađenja okoliša i iscrpljivanja fosilnih goriva. Slijedom problema s kojima se danas suočavamo, jasno je da ljudski pothvati zahtijevaju da u obzir uzimamo obnovljivost svakog dijela procesa. Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi se fokusiraju na smanjenje proizvodnje stakleničkih plinova i približavanje procesa ugljičnoj neutralnosti te na idealno iskorištavanje otpadnih tvari i nusproizvoda svake proizvodnje kako bi minimizirali troškove (Omer, 2008.).

U proizvodnji mliječnih proizvoda nastaju različiti otpadi i nusproizvodi, od kojih je količinski najzastupljenija sirutka, tekućina zeleno-žute boje koja nastaje kao nusproizvod proizvodnje sira. Godišnja proizvodnja sirutke doseže 10^8 tona i nažalost gotovo polovica ukupne sirutke završava u okolišu, iako je zakonski propisana obveza njezinog zbrinjavanja, primjerice odvoz u lagune farmi ili za hranidbu domaćih životinja (Rako i sur., 2018.). Stoga, zbrinjavanje sirutke predstavlja dodatni trošak za mljekarsku industriju, ali i gubitak vrijedne sirovine. U njenom sastavu nalazimo značajne količine laktoze (5%), proteina (1%), mliječne masti (1,2%) i soli (0,8%) (Rako i sur., 2018.) zbog čega može biti odlična sirovina za proizvodnju brojnih proizvoda poput skute, sirutke i laktoze u prahu, napitaka na bazi sirutke, slastica te demineralizirane sirutke. Stoga je vrlo važan kontinuirani razvoj metoda i tehnologija u svrhu njezinog iskorištenja za proizvodnju različitih proizvoda odnosno upotrebe u različitim industrijama primjerice prehrambenoj i farmaceutskoj (Smithers, 2008.).

Osim što se sirutka može iskoristiti za dobivanje velikog broja proizvoda, zbog svog sastava može se iskoristiti za dobivanje energije. Bioplinska postrojenja mogu kroz proces anaerobne digestije iskoristiti organsku biomasu ostataka poljoprivredne industrije za proizvodnju plina visoke energetske vrijednosti – metana. Proizvedeni metan se može prodavati i time se kombinira ekološka i ekonomska korist (Antonelli i sur., 2016.).

Mozzarella je sir poznat po svojoj mekoj, vlažnoj i elastičnoj teksturi. Tradicionalno potječe iz Italije, a prvotno se proizvodila isključivo od mlijeka domaćih bivolica. Danas se sirevi u tipu mozzarella najčešće proizvode od kravljeg mlijeka (Fox i sur., 2004.). Za dobivanje karakteristične teksture mozzarelle (*pasta filata*), odnosno da bi se mogao provesti postupak istezanja tijesta u vrućoj vodi, potrebno je prethodno zakiseliti mlijeko dodatkom neke organske kiseline (limunska, octena) ili bakterija mliječne kiseline. To rezultira nižom pH vrijednosti sirutke što može utjecati na mogućnosti iskorištavanja sirutke za proizvodnju skute i bioplina. Svojstva i sastav sirutke ovise o vrsti sira koji se proizvodi odnosno o tehnološkim postupcima tijekom njegove proizvodnje (Tsermoula i sur., 2021.), čime se izravno utječe na fizikalno-kemijska i senzorna svojstva skute te mogućnost proizvodnje bioplina.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog rada je istražiti potencijal zbrinjavanja sirutke nastale nakon proizvodnje mozzarelle kroz proizvodnju skute i teorijski utvrditi mogućnost njenog zbrinjavanja kroz proizvodnju bioplina.

2. Pregled literature

2.1. Sirutka

Sirutka, tekućina zeleno-žute boje, je glavni nusproizvod proizvodnje sira i predstavlja oko 90% volumena ulazne sirovine mlijeka (Božanić i sur., 2014.). Gotovo polovina suhe tvari mlijeka zadržava se u sirutci pa tako sirutka sadrži oko 5% laktoze, 1% proteina, 1,2 % mliječnih masti i 0,8% soli (Rako i sur., 2018.).

Svojstva i sastav sirutke ovise o vrsti mlijeka korištenoj u proizvodnji sira. Primjerice najveću ukupnu količinu proteina u sirutci ima bivolje (8,20 g/l), zatim kozje (7,37 g/l) i najmanju kravlje mlijeko (7,24 g/L) (Rajanna i sur., 2024.). Ovčje mlijeko ima veći udio mliječne masti, u odnosu na kravlje mlijeko (Rako i sur., 2016.).

Razlikujemo dvije glavne vrste sirutke ovisno o tehnologiji proizvodnje sira odnosno načinu koagulacije kazeina: slatka i kisela. Slatka sirutka ima titracijsku kiselost od 0,10 do 0,20% i pH od 5.8 do 6.6, dok kisela sirutka ima titracijsku kiselost veću od 0,40%, a pH manji od 5,0 (tablica 2.1.1.). Obje vrste sadrže podjednaku količinu proteina sirutke, ali se razlikuju u udjelu esencijalnih aminokiselina. Osim toga postoje značajne razlike u udjelu mineralnih tvari koje nastaju kao posljedica različitih biokemijskih procesa tijekom tehnologije proizvodnje sira (Tratnik 2012.).

Tablica 2.1.1. Usporedba fizikalno-kemijskih karakteristika slatke i kisele sirutke

Parametar	Slatka sirutka	Kisela sirutka
Voda (%)	93-95	94-95
Suha tvar (%)	6,0-6,7	5,0-6,0
Laktoza (%)	4,2-5,0	3,8-4,3
Mast (%)	0,1-0,5	0,1-0,5
pH	6,3-7,0	4,6-5,0

Izvor: Antonelli i sur. (2016.)

2.1.1. Nutritivna vrijednost sirutke

Sirutka ima visoku nutritivnu vrijednost jer 70% suhe tvari čini laktoza, a ostatak čine proteini visoke biološke aktivnosti, mineralne tvari te nešto masti. Proteini sirutke tijekom koagulacije mlijeka ostaju nepromijenjeni i nakon izdvajanja grušta potpuno prelaze u sirutku. S obzirom na visok udjel biološki vrijednih aminokiselina cisteina, triptofana i lizina, 1.5L sirutke bi mogla zadovoljiti dnevnu potrebu organizma za većinu esencijalnih aminokiselina (Tratnik, 2012.).

Udio proteina u sirutci značajno varira ovisno o vrsti mlijeka u proizvodnji sira, tehnologiji proizvodnje sira te vrsti sira koji se proizvodi (Rajanna i sur., 2024.). Značajne molekule u sastavu proteina sirutke su α -laktalbumin, β -laktoglobulin te imunoglobulini, albumin krvnog

seruma, proteoze-peptoni i ostali u manjim udjelima čiji je prosječni sadržaj u sirutci prikazan u tablici 2.1.1.1. (Tratnik, 2012.).

Tablica 2.1.1.1. Prosječni udio proteina u sirutci

Proteini sirutke	% od ukupnih proteina
β -laktoglobulin	50
α -laktalbumin	22
Imunoglobulini	12
Proteoze-peptoni	10
Albumin krvnog seruma	5
Ostalo	1

Izvor: Tratnik (2012.)

α -laktalbumin predstavlja oko 20% udjela proteina u sirutci (Francis i Wiley, 2000.). Ovaj protein ima značajnu ulogu u sintezi laktoze tijekom biosinteze laktoze u mliječnim žlijezdama sisavaca (Permyakov i Berliner, 2000.). Glavna aminokiselina u sastavu α -laktalbumina je triptofan koji je prekursor za sintezu serotonina te također omogućava dobar san jer je prekursor i za sintezu melatonina (Tratnik, 2012.).

β -Laktoglobulin predstavlja dominantni udio ukupnog proteinskog sastava sirutke sa oko 50%. Značajna karakteristika ovog spoja je vezanje vitamina topivih u mastima čime se povećava dostupnost istih ljudskom tijelu. Također je dobar izvor razgranatih lanaca aminokiselina, odnosno BCAA – izvrsnih nutrijenata za poboljšano stvaranje rezerve glikogena u mišićima tijekom vježbanja (Gangurde i sur., 2011.).

Imunoglobulini čine do 15% sastava proteina sirutke. Radi se o proteinu kolostruma – žučkasta tekućina koju nalazimo u mliječnim žlijezdama i prethodi produkciji pravog mlijeka (Solak i Akin, 2012.). Postoje tri tipa kravljih imunoglobulina: imunoglobulin A, imunoglobulin G i imunoglobulin M. Imunoglobulini su vrlo termolabilni (Vermeer i Norde, 2000.). Imunoglobulini imaju imunoregulativnu ulogu, pospješujući rad imunološkog sustava kod bolesti uzrokovanih bakterijama, virusima i sličnim te umanjujući intenzitet imunološke reakcije u slučajevima autoimunih bolesti. Ove karakteristike imunoglobulina su od izrazite važnosti za imunokompromitirane osobe (Bell, 2000.).

Laktoferin je manje zastupljenu proteinskom sastavu sirutke. Zajedno sa imunoglobulinima je poznat kao anti-mikrobni protein, a imaju značajnu ulogu u zaštiti novorođenih teladi. Kod ljudi ima važnu ulogu u apsorpciji željeza u crijevima (Severin i Wenshui, 2005.).

Sirutka je značajan izvor raznih **vitamina** poput tiamina, riboflavina, pantotenske kiseline i vitamina B6 i B12. Udjel riboflavina je veći u sirutci nego u mlijeku što je posljedica aktivnosti

bakterija mliječno-kiselinskog vrenja (Tratnik, 2012.). Uz vitamine bitno je navesti i udio **mineralnih tvari** u sastavu sirutke koji podižu vrijednost proizvoda od sirutke na razinu funkcionalne namirnice (Tunick, 2008.).

Laktoza je mliječni šećer prisutan u mlijeku sisavaca. Po sastavu je disaharid, građen od glukoze i galaktoze. Neprobavljena laktoza koja doprije u ljudska crijeva može imati značajne koristi za zdravlje. Takva laktoza može imati prebiotična svojstva i sličan efekt kao vlakna u prehrani i održavanju povoljne crijevne mikroflore kod ljudi. Također, pospješuje apsorpciju mineralnih tvari, poglavito kalcija i magnezija, u crijevima (Schaafsma, 2008.).

2.1.2. Utjecaj sirutke na okoliš

Sirutka kao nusproizvod mliječne industrije predstavlja jednu od najznačajnijih onečišćivača okoliša ukoliko se neadekvatno ne zbrine. Sirutka je glavni zagađivač u sastavu otpadnih voda mljekarskih pogona. Razlog zašto sirutka ima veliki potencijal kao zagađivač je visoka kemijska potrošnja kisika (KPK) koja varira 0.6 do 100 kg/m³ te visoka biološka potrošnja kisika (BPK) koja može biti viša od 30 000 ppm. Varijabilnost KPK-a sirutke je velikim dijelom ovisna o udjelu laktoze gdje veći udio laktoze znači viši KPK. Osim laktoze, sirutka zadržava i do 55% hranjivih tvari iz mlijeka te predstavlja i do 95% početnog volumena mlijeka (Besediuk i sur., 2024.).

Ukoliko se neadekvatno zbrine, sirutka može dospjeti u razne vodene okoliše – jezera, rijeke i oceane ili u kopnena staništa poput polja ili pećina gdje otječe u podzemlje. Čak i u antropogenim staništima poput laguna i kanalizacije dolazi do negativnih posljedica za okoliš (Smithers, 2008.).

Nakon proizvodnje 1 kilograma sira nastaje oko 9 litara sirutke, ovisno o vrsti sira, što kod većih proizvodnih pogona znači i preko milijun litara sirutke dnevno. Kada uzmemo u obzir biološku potrebu za kisikom sirutke onda i male količine sirutke predstavljaju značajan ekološki teret. Primjerice 4000 L sirutke, što predstavlja manji proizvodni pogon je ekvivalent otpadnim vodama skoro 2000 ljudi (Tunick, 2008.).

Postoji mogućnost zbrinjavanja sirutke dodavanjem u tlo kao poboljšivača tla iako su te količine prilično male (Ghaly i sur., 2007.). Zbog visokog udjela dušika u sastavu sirutke važno je detaljno poznavati karakteristike sirutke te primijeniti preciznu količinu ovisno o potrebama kulture. U slučaju odlaganja velike količine sirutke u tlo dolazi do niza negativnih posljedica poput štetnog utjecaja na kemijska i fizikalna svojstva tla, zagađenja zraka i podzemnih voda te smanjenja prinosa kultura (Hassan i Nelson, 2012.).

2.1.3. Mogućnost iskorištavanja sirutke

Sirutka je odličan izvor vrijednih spojeva i izvrsna sirovina za proizvodnju funkcionalne hrane, poput skute ili napitaka od sirutke. Funkcionalnom hranom se smatra svaka namirnica, koja osim nutritivne uloge nudi i ulogu poboljšavanja mentalnog i fizičkog zdravlja (Hardy, 2000.).

Osim svoje nutritivne uloge nudi niz pozitivnih učinaka poput prevencije tumora, upala, dijabetesa kao i imunomodulirajućih i antioksidativnih učinaka (Patel, 2015.).

Sirutka kao funkcionalna namirnica sadrži značajnu količinu bioaktivnih peptida. Zbog tih peptida sirutka ima snažna antioksidativna svojstva. Kod pacijenata sa cističnom fibrozom, unutar mjesec dana, je zamijećena značajno manja razina C-reaktivnog proteina (markera upalnog procesa) kod suplementacije proteinima sirutke u količini 20g na dan. Izolat proteina sirutke ima citotoksično djelovanje na stanice raka kože u uvjetima *in vitro*. Osim direktnog utjecaja na stanice raka, proteini sirutke mogu utjecati na poboljšanje životnih uvjeta kod pacijenata koji primaju kemoterapiju. Tako kombinacija 10g proteina sirutke tri puta dnevno uz testosteron ima pozitivan učinak na tjelesnu težinu i olakšava tjelesnu aktivnost tijekom kemoterapije kod pacijentica sa rakom grlića maternice (Patel, 2015.).

Suplementacija sirutkom ili proteinima sirutke mogu imati značajne pozitivne učinke na kardiovaskularni sustav. Unos proteina sirutke može imati učinak proširivanja krvnih žila što može smanjiti rizik od srčanog udara u svakodnevnom životu te u intenzivnim tjelesnim naporima. Neki od mehanizama uključuju porast razine HDL-a, snižavanje sistoličnog tlaka i inhibitorno djelovanje na ACE (angiotensin-converting enzyme) (Patel, 2015.).

Osim u prehrambenoj industriji i za proizvodnju energije postoje razna ekološka rješenja za iskorištenje sirutke. Jedno od takvih rješenja je uporaba sirutke kao dezinficijensa umjesto klora. Sirutka zbog svog udjela mliječne kiseline i peptida ima anti-mikrobno djelovanje (Santos i sur., 2019.). Suprotno ovakvoj primjeni sirutka se može iskoristiti za izradu hranjivih podloga, kao u slučaju Amado i sur. (2016.), gdje koriste takve podloge za razvoj kolonija *Streptococcus zooepidemicus* koje proizvode hijaluronsku kiselinu (Amado i sur., 2016.). Alternativna primjena sirutke je i u proizvodnji biopolimera za pakiranje. U kombinaciji sa kolagenom i metilcelulozom stvara izdržljiviju opnu koja može služiti kao alternativa plastici. Biopolimeri još imaju nedostataka kao alternativni materijali, ali u kombinacijama se mogu poboljšati. Jedan od nedostataka kod uporabe sirutke u proizvodnji biopolimera je žuta boja konačnog produkta kojim se smanjuje poželjnost takvog proizvoda, pogotovo za pakiranje hrane. Također materijali dobiveni iz proteina sirutke pokazuju slabu nosivost i pucaju kod rastezanja no dodavanjem celuloznih spojeva se dobiva materijal poželjnijih karakteristika (da Silva Filipini i sur., 2021.).

2.2. Skuta

Skuta je albuminski sir koji se proizvodi iz slatke sirutke. Bijele je boje, slatkastog okusa te mirisa po kuhanom mlijeku. Pripada skupini mekih sireva. U Hrvatskoj je najpoznatija proizvodnja bračke, istarske i paške skute. Za razliku od ovih proizvoda koji se dobivaju iz ovčjeg mlijeka, proces dobivanja skute iz kravljeg mlijeka zahtjeva i dodavanje limuna ili octene kiseline. Promatrajući tablicu 2.2.1. vidimo da skuta sadrži značajan udio proteina: 100 g bračke skute zadovoljava 17% dnevne potrebe unosa proteina kod muškaraca i 21% kod žena.

Također, sadrži 654 mg esencijalnih aminokiselina po gramu proteina te značajan udio zasićenih i nezasićenih masnih kiselina (Barukčić i Tudor Kalit, 2019.).

Tablica 2.2.1. Prosječne vrijednosti fizikalno-kemijskih sastava Bračke, Paške i Istarske skute

Vrsta sira	Suha tvar g/100g	Mast u suhoj tvari g/100g	Mast g/100g	Protein g/100g	pH
Bračka skuta	41,34	67,25	27,87	10,94	6,51
Paška skuta	36,97	59,65	23,25	11,11	6,13
Istarska skuta	56,62	64,47	28,9	10,84	6,54

Izvor: Barukčić i Tudor Kalit (2019.)

Tehnološki proces proizvodnje skute uključuje postepeno zagrijavanje sirutke do temperature od 92-97°C uz povremeno miješanje. Proteini sirutke su osjetljivi na temperaturu i počinju se izdvajati na površinu sirutke već pri 75°C. Podizanjem temperature sirutke do 95°C pojavljuje se pjena na površini i dolazi do puknuća izdvojenog sloja denaturiranih proteina sirutke pri čemu se zaustavlja zagrijavanje. Gruš izdvojen na površinu potom se stavlja u kalupe u kojima se cijedi i hladi nekoliko sati (Rako i sur., 2016.).

Skuta je namirnica visoke nutritivne vrijednosti upravo zbog proteina sirutke koji imaju visok stupanj iskorištenja u ljudskom organizmu i lako su probavljivi. Kao namirnica ima značajan potencijal u prehrani djece i starijih osoba (Rako i sur., 2016.).

Nutritivna vrijednost skute može se povećati različitim dodacima. Primjerice, u istraživanju Niro i sur. (2013.) dodavanjem kestenovog brašna podižu nutritivnu vrijednost sira u tipu ricotte te smanjuju udio vlage. Dodavanjem sojeva *Lacticaseibacillus paracasei* povećavaju se probiotička svojstva namirnice. Ovim tretmanima povećava se vrijednost skute čime se može povećati njezina poželjnost kao namirnice na tržištu.

2.3. Bioplinska postrojenja

Bioplinska postrojenja su energetska postrojenja u kojima se iz ulazne sirovine postupkom anaerobne digestije proizvodi bioplina. Prema početnoj sirovini bioplinska postrojenja mogu koristiti otpad s odlagališta, otpadne vode ili poljoprivrednu biomasu (Kowalczyk-Juško i sur., 2012.).

Bioplinska postrojenja se sastoje od prihvatne jedinice, prostora za skladištenje sirovine, sustava za punjenje, komore za fermentiranje – fermentor, rotirajućeg sustava za miješanje supstrata, skladišta za bioplina i digestat i kontrolne jedinice.

Postupak digestije smanjuje udio organske tvari početne sirovine i omogućuje primjenu digestata kao biognojiva. Stupanj razgradnje ovisi o vrsti sirovine i tehnologiji procesa

digestije. Stopa razgradnje za stajski gnoj goveda je oko 40% dok za svinjsku gnojovku je oko 65% (Al Saedi i sur., 2009.).

Potencijal za uporabu sirutke u bioplinskim postrojenjima je primijećen kod postrojenja koja koriste mulj pročišćivača voda kao sirovinu za digestiju. Ove sirovine predstavljaju nisko opterećenje organskim spojevima što ostavlja prostor za dodavanje sirovina u proces kodigestije – poput sirutke. Ovakva kombinirana digestija smanjuje troškove pokretanja bioplinskog postrojenja zbog poboljšavanja proizvodnje bioplina uz zbrinjavanje dodatnih sirovina (Brown, 2016.).

Jedna od prepreka implementacije zbrinjavanja sirutke proizvodnjom bioplina je veličina i cijena regularnog bioplinskog postrojenja. Srećom i manji proizvodni objekti mliječnih proizvoda imaju sve stavke za početak individualnih, manjih bioplinskih postrojenja. Iskorištavanje sirutke i kravlje gnojovke i gnojnice kao sirovina za digestiju te fermentiranih ostataka nakon proizvodnje sira, poput grušča ili otpadnih voda koje sadrže sirutku, kao inokuluma su dovoljni. Takva manja postrojenja, koja mogu biti i prijenosna, omogućuju zemljama u razvoju ili objektima s malo kapitala da zbrinjavaju sirutku i dio kapitala vrate smanjenjem energetske troškova. Efikasnost ovakvih postrojenja je provjerena i proizvodnja od oko 80 litara bioplina na dan za svakih 10 litara otpada je moguća (Atmika i sur., 2019.).

2.3.1. Anaerobna digestija

Anaerobna digestija je proces kojim iz organske biomase nastaje bioplina, odnosno metan. Anaerobna digestija se može svesti na dva stadija. Prvi stadij uključuje anaerobne i fakultativne anaerobne bakterije koje razlažu kompleksne organske molekule u jednostavnije spojeve. Drugi stadij vrše isključivo anaerobne bakterije koje jednostavnije spojeve koriste za energiju pri čemu proizvode ugljični dioksid i metan. (Antonelli i sur., 2016.). Postoje četiri faze anaerobne digestije: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. Hidroliza podrazumijeva razlaganje kompleksnih molekula na jednostavnije spojeve pod utjecajem mikroorganizama. Acidogeneza je proces u kojem se jednostavniji spojevi hidrolize integriraju u stanice anaerobnih bakterija. Acetogeneza je rezultat oksidacije spojeva stvorenih u acidogenezi od strane anaerobnih bakterija u pripremi za sljedeću fazu. Metanogeneza je konačna faza u kojem bakterije proizvode metan i ugljični dioksid (Brown i sur., 2016.).

Sam proces anaerobne digestije ovisi o mnogo čimbenika, koji moraju biti zadovoljeni da bi konačna metanogeneza bila na zadovoljavajućoj razini. Glavni parametri su nedostatak kisika, temperatura, pH, zadovoljavajući udio mikro i makro nutrijenata, miješanje i prisutnost toksičnih spojeva (Bajpai, 2017.).

Temperatura je od iznimne važnosti jer biološke reakcije ovise o temperaturi, odnosno uvjetuje brzinu reakcija unutar digestora. Kada govorimo o važnosti temperature neophodno je održavati stabilnu temperaturu u optimalnom rasponu. Postoje 2 različita raspona temperature važnih za anaerobnu digestiju: mezofilni od 30 do 35°C i termofilni od 50 do 60°C. Ovisno o pH unutar digestora možemo pronaći dva tipa bakterija: acidogene bakterije i

metanogene. Acidogene bakterije preferiraju pH između 5,5 – 6,5, a za metanogene je optimalni raspon pH vrijednosti 7,8 – 8,2. Vrijednost pH pri kojem obje kulture mogu funkcionirati je 6.8 – 7.4. Idealno je da je pH neutralan, no sustav ima pufersku funkciju u slučaju pada ili rasta pH. Do promjene pH dolazi zbog razlaganja kompleksnih molekula. Amonijak koji nastaje razgradnjom proteina reagira sa ugljikovim dioksidom i dolazi do rasta pH. Razlaganje masnih kiselina i sulfata također može povisiti pH (Bajpai, 2017.).

2.3.2. Sirovine za digestiju

Kao sirovine za anaerobnu digestiju mogu se koristiti različiti tipovi biomase. Glavne skupine supstrata su stajski gnoj i gnojnica, ostaci poljoprivredne proizvodnje, razgradivi organski otpad iz poljoprivredne i prehrambene industrije, organski dio komunalnog otpada, otpadni muljevi, energetske usjevi. Supstrate uglavnom možemo podijeliti prema udjelu suhe tvari (ST) i prinosu metana. Za mokru digestiju se koriste supstrati sa udjelom suhe tvari manjim od 20%, tu spadaju stajski gnoj i gnojnica te organski otpad prehrambene industrije s visokim udjelom vode. Supstrati sa 35% i više suhe tvari se koriste za suhu digestiju i tu spadaju energetske usjevi i silaža (Al Saedi i sur., 2009.).

Uporaba supstrata životinjskog podrijetla ima prednosti zbog inicijalnog prisustva anaerobnih bakterija, sadrže visok udio vode koja ima ulogu otapala, lako su dostupni i jeftini jer se tretiraju kao otpad stočarske proizvodnje.

Sirutka zbog visokog udjela hranjiva pokazuje veliki potencijal za digestiju. U studiji od Ramos-Suárez i sur. (2024.) provode analizu sirutke iz 17 različitih sirana. Sirutke u istraživanju su dobivene iz različitih vrsta mlijeka (kravljeg, kozjeg i ovčjeg) te prikupljene nakon različitih tehnologija obrade mlijeka. Proizvodnja metana je značajno varirala od 450 L/kg do 860 L/kg. Postoje značajne razlike između sirutke dobivene iz većih, industrijskih postrojenja i sirutke iz manjih postrojenja. Sirutka iz manjih postrojenja pokazuje veći potencijal zbog većeg udjela organske tvari. Nisu zamijećene razlike u potencijalu sirutke na razini početne vrste mlijeka. Sirutka se brzo razlaže i dolazi do zakiseljavanja što smanjuje potencijal za metanogenezu što naglašava važnost brzog transporta sirutke na zbrinjavanje u digestoru ili potrebe za predtretmanima sirutke (Ramos-Suárez i sur., 2024.).

3. Materijali i metode

U pilot pogonu Zavoda za mljekarstvo iz sirutke nastale nakon proizvodnje sira u tipu mozzarella proizveden je albuminski sir skuta u tri ponavljanja/šarže.

Analize kemijskog sastava i fizikalnih svojstava sirutke prije i poslije proizvodnje skute te skute provedene su u duplikatu, standardnim metodama u laboratoriju Zavoda za mljekarstvo Sveučilišta u Zagrebu Agronomski fakultet. Kako bi se utvrdila mogućnost korištenja sirutke u proizvodnji bioplina određivanje KPK vrijednosti sirutke prije i poslije proizvodnje skute provedeno na Zavodu za održive tehnologije i obnovljive izvore energije Sveučilišta u Zagrebu Agronomski fakultet.

3.1. Proizvodnja sira u tipu mozzarella i proizvodnja skute

Za proizvodnju sira korišteno je 40 L kravljeg mlijeka. Do trenutka prerade mlijeko je skladišteno na 4 °C. U hladno mlijeko dodana je limunska kiselina otopljena u maloj količini tople vode. Mlijeko je zagrijano u sirarskom kotlu do temperature od 32 °C. Na toj temperaturi dodano je sirilo uz neprestano miješanje (1 min). Pri završetku sirenja koje je provedeno na temperaturi od 32 do 35 °C tijekom 10 minuta nastaje gruša (slika 3.1.1.). Nastali gruša rezan je sirarskom harfom (Slika 3.1.2.). Sirno zrno je potom prebačeno na stol i sirutka se ocijedila u spremnik (slika 3.1.3.). Sirno tijesto je potom prebačeno u plastičnu posudu u kojoj je dodana vruća voda (80 °C). U vrućoj vodi provedeno je razvlačenje sirnog tijesta (slika 3.1.4.) kao i oblikovanje kuglica mozzarella (slika 3.1.5.). Gotove kuglice su zatim prebačene u posudu s hladnom vodom i ledom.



Slika 3.1.1. Formiranje gruša



3.1.2. Rezanje gruša sirarskom harfom



Slika 3.1.3. Odvajanje sirutke od gruša



Slika 3.1.4. Razvlačenje sirnog tijesta



Slika 3.1.5. Oblikovanje mozzarelle

Sirutka nastala tijekom proizvodnje sira u tipu mozzarelle procijeđena je te je potom zagrijavana do temperature od 63 °C uz dodatak 3% mlijeka te 0,5% soli. Pri temperaturi od 75 °C započinje denaturacija i koagulacija termolabilnih proteina sirutke koji se počinju izdvajati na površini. Sirutka je postupno zagrijavana do temperature 90 – 95 °C. Vidljivo je izdvajanje većih komada gruša na površini (3.1.6.) koji je izvađen u perforirane kalupe (slika 3.1.7.) u cilju izdvajanja sirutke i oblikovanja skute (slika 3.1.8.).



Slika 3.1.6. Izdvajanje gruša na površini



Slika 3.1.7. Cijeđenje sirutke i oblikovanje skute



Slika 3.1.8. Skuta

3.2. Analize fizikalnih svojstava i kemijskog sastava sirutke i skute

U cilju utvrđivanja kemijskog sastava i fizikalnih svojstava sirutke provedene su sljedeće analize:

- određivanje kemijskog sastava sirutke (sadržaj proteina, laktoze, mliječne masti, suhe tvari i suhe tvari bez mliječne masti) metodom infracrvene spektrometrije (HRN ISO 9622:2017),
- određivanje pH-vrijednosti potenciometrijskom metodom pomoću pH metra SevenMulti (Mettler Toledo, Švicarska)
- određivanje kemijske potrošnja kisika (KPK) uzoraka sirutke prema standardnoj metodi (ISO 6060:1989).

Za utvrđivanje kemijskog sastava i fizikalnih svojstava skute, provedene su sljedeće analize:

- određivanje sadržaja suhe tvari gravimetrijskom metodom (HRN EN ISO 5534:2008)
- određivanje sadržaja mliječne masti prema Van Guliku (HRN ISO 3433:2009)
- određivanje sadržaja proteina metodom blok digestije- Kjeldahlovo načelo (HRN EN ISO 8968-1:2014)
- određivanje udjela klorida potenciometrijsko-titracijskom metodom (HRN EN ISO 5943:2007),
- određivanje pH-vrijednosti potenciometrijskom metodom pomoću pH metra SevenMulti (Mettler Toledo, Švicarska).

3.3. Određivanje senzornih svojstava skute

Određivanje senzornih svojstava skute provedeno je u Laboratoriju za senzorske analize poljoprivredno - prehrambenih proizvoda Sveučilišta u Zagrebu Agronomski fakultet od strane panel skupine stručnih ocjenjivača. Senzorna svojstva skute panel skupina od pet stručnih ocjenjivača ocijenila je koristeći sustav bodovanja s maksimalnom ocjenom 20 prema metodologiji opisanoj u normi HRN ISO 22935-3. Ocjenjivala su se svojstva: vanjski izgled, boja,

konzistencija, miris i okus. Ocjenjivački raspon za pojedino svojstvo iznosio je 0,25 bodova, što znači da za svako odstupanje od standardnih svojstava sladoleda ocjenjivač umanjuje ukupan broj bodova za 0,25. Na temelju postignutih ocjena, izračunat je prosječan broj bodova za pojedino svojstvo i ukupan zbroj bodova za sva svojstva. Ocjenjivački list prikazan je na slici 3.2.1.

OCJENJIVANJE KAKVOĆE PREHRAMBENIH PROIZVODA - MLJEKO I MLJEČNI PROIZVODI

OCJENJIVAČKI LIST ZA SVJEŽE SIREVE (SKUTE) I SIRNE NAMAZE

Datum: _____

Vrsta sira: _____

Karakteristika	Najviši broj bodova	Postignuti broj bodova				
		ŠIFRA UZORKA				
izgled	1					
boja	2					
konzistencija	4					
miris	3					
okus	10					
UKUPNO	20					

Ocjenjivački raspon je 0.25 bodova.

Potpis ocjenjivača:

Slika 3.2.1. Ocjenjivački listić

3.4. Statistička obrada podataka

Razlika u fizikalno-kemijskom sastavu i KPK vrijednosti sirutke prije i poslije proizvodnje skute utvrđena je pomoću t-testa u statističkom programu SPSS v. 21.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Fizikalna svojstva i kemijski sastav skute

Tablica 4.1.1. prikazuje fizikalna svojstva i kemijski sastav skute. S obzirom na udio mliječne masti u suhoj tvari pripada kategoriji polumasnog sira. Sadržaj soli je nizak (0,51 g/100 g) te bi stoga mogla biti pogodna namirnica za osobe koje boluju od hipertenzije s obzirom da su preporuke za dnevni unos soli 5-6 g (<https://www.fda.gov/food/nutrition-education-resources-materials/sodium-your-diet>). Bračka skuta s obzirom da se proizvodi iz ovčje sirutke ima veći sadržaj suhe tvari (38,03 g/100 g) i masti (24,93 g/100 g), te je pH vrijednost viša (6,55), navode Rako i sur. (2016.). Mangione i sur. (2023b.) navode kemijski sastav albuminskih sireva, u tipu ricotta, dobivenih iz kravljeg mlijeka, iz industrijske i neindustrijske proizvodnje. Ricotta iz industrijske proizvodnje ima sličan sadržaj suhe tvari (24,28 g/100g) i proteina (9,12 g/100g), no viši sadržaj masti (9,73 g/100g), višu pH vrijednost (6,26) te te značajno niži sadržaj soli (0,22 g/100g). Ricotta iz neindustrijske proizvodnje ima manji sadržaj suhe tvari (21,58 g/100g) i proteina (6,63 g/100g) uz višu pH vrijednost (6,43) sadržaj masti (11,67 g/100g). razlike u sastavu skute iz našeg istraživanja

Tablica 4.1.1. Fizikalna svojstva i kemijski sastav skute

Parametar	Srednja vrijednost ± standardna devijacija
Mast g/100g	7,42 ± 0,20
Protein g/100g	9,95 ± 0,08
NaCl g/100g	0,51 ± 0,01
Suha tvar g/100g	24,46 ± 0,58
pH	6,03 ± 0,02

4.2. Senzorna svojstva skute

Tablica 4.2.1. Ocjene senzornih svojstava skute

Parametar	Ocjena
Izgled	0,94 ± 0,10
Boja	2,00 ± 0,01
Konzistencija	3,52 ± 0,17
Miris	3,00 ± 0,01
Okus	9,57 ± 0,20
Ukupno	19,02 ± 0,31

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost ± standardna devijacija

Tablica 4.2.1. prikazuje ocjene senzornih svojstava skute proizvedene iz sirutke dobivene nakon proizvodnje sira u tipu mozzarella. Miris i boja su svojstva koja su ocijenjena sa maksimalnim brojem bodova, dok su nešto niže ocjene bile za izgled, konzistenciju i okus. Ukupna ocjena senzornih svojstava iznosila je 19,02, što je prema Božanić i sur. (2010.) svrstava u II. razred kvalitete. Rako i sur. (2016.) navode da bračka skuta također pripada u II. razred kvalitete. Sirutka za proizvodnju bračke skute nusproizvod je proizvodnje bračkog sira, tvrdog ovčjeg sira, te je više pH vrijednosti (6,55) u odnosu na sirutku dobivenu nakon proizvodnje sira u tipu mozzarella u ovom istraživanju (6,03). Navedeno ukazuje da niža pH vrijednost ne utječe negativno na senzorska svojstva skute.

Kod albuminskih sireva glavne prepreke predstavljaju izgled i tekstura sireva. Jedna od solucija je uporaba aromatskih spojeva i prirodnih bojila. Mangione i sur. (2023a.) navode da se izgled i miris ricotte može poboljšati uporabom šafrana. Osim što siru daje prihvatljiviju boju i miris, ekstrakt šafrana produžuje rok trajnosti sira tako što usporava razvoj mikroorganizama - specifično koliformnih bakterija, kvasaca i plijesni. Analiza je provedena nakon 5 dana skladištenja sira sa ekstraktom šafrana i kontrole uporabom hranjivih podloga za pojedine mikroorganizme. Produljenje vijeka trajanja albuminskih sireva povećava vrijednost proizvoda i olakšava transport i skladištenje.

4.3. Fizikalna svojstva i kemijski sastav sirutke

Tablica 4.3.1. Fizikalna svojstva i kemijski sastav sirutke prije i nakon proizvodnje skute

Parametar	Prije proizvodnje skute	Nakon proizvodnje skute
Mast g/100g	0,59 ^a ± 0,03	0,17 ^b ± 0,10
Protein g/100g	1,23 ^a ± 0,03	0,70 ^b ± 0,04
Laktoza g/100g	4,85 ^a ± 0,02	5,23 ^b ± 0,10
Suha tvar g/100g	7,57 ^a ± 0,07	6,91 ^b ± 0,17
pH	5,84 ^a ± 0,03	5,59 ^b ± 0,03

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost ± standardna devijacija

^{a, b} vrijednosti u istom redu označene različitim slovima značajno se razlikuju (P<0,01)

Sirutka nakon proizvodnje skute u odnosu na sirutku prije proizvodnje skute (tablica 4.3.1.) ima značajno manji sadržaj suhe tvari, masti i proteina (P<0,01) i značajno nižu pH vrijednost (P<0,01), dok je sadržaj laktoze značajno veći (P<0,01).

Proces metanogeneze ograničava smanjenje pH vrijednosti sirovine uslijed nastanka i nakupljanja hlapljivih masnih kiselina tijekom anaerobnog razlaganja laktoze. Do usporavanja metanogeneze dolazi zbog sporijeg razvijanja acetogenih bakterija pri niskoj pH vrijednosti (Yang i sur., 2003.).

Drugi značajan faktor u proizvodnji bioplina je sadržaj masti u supstratu. Generalno se veći udio masti povezuje sa boljim prinosom bioplina, no visok udio masti može imati nepredvidiv utjecaj

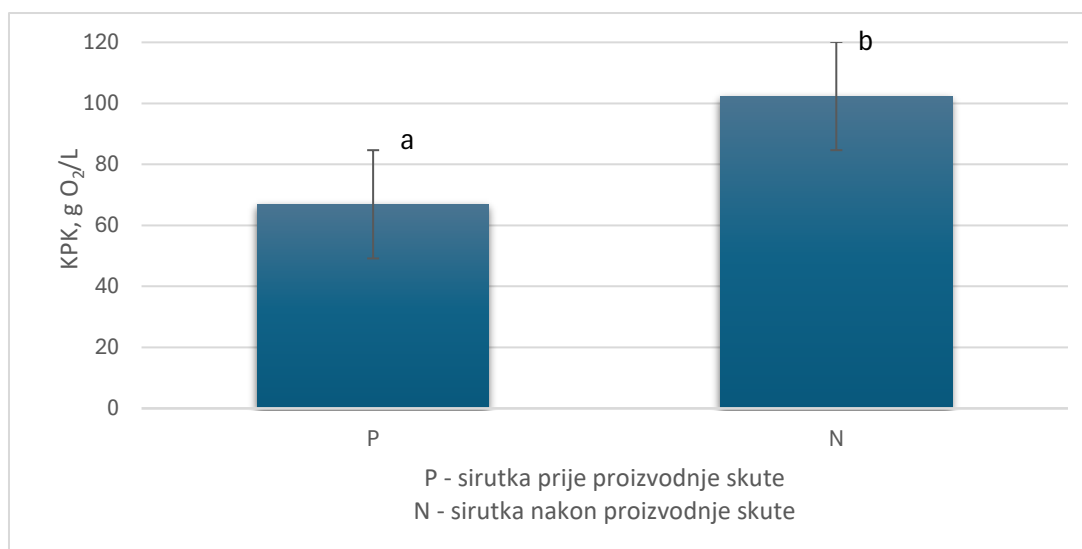
na proces anaerobne digestije. Prinos metana je viši iz masti u odnosu na ugljikohidrate ili proteine. Problem kod većeg udjela masti je njezina visoka hidrofobnost zbog koje se adsorbira u biomasu i otežava bakterijama razlaganje drugih tvari u digestoru. Također slobodne masne kiseline mogu pauzirati metanogenezu na nekoliko dana inhibiranjem metanogenih bakterija. Inhibitorni učinak ovisi o koncentraciji, duljini lanaca i stupnju nezasićenosti masnih kiselina (Hassan i Nelson, 2012.). Sirutka ima mali udio mliječne masti, posebice nakon proizvodnje skute (0,17 g/100 g). Zbog manjeg udjela masti je ovakva sirutka bolji izbor kao sirovina za digestiju zbog preciznijeg predviđanja procesa u digestoru.

Glavni problem kod sirutke kao sirovine za anaerobnu fermentaciju je nizak pH. Prema tome, sirutka nakon proizvodnje skute, s obzirom na niži pH, može biti neprihvatljivija sirovina za proizvodnju bioplina u usporedbi sa sirutkom prije proizvodnje skute. Nizak pH može negativno utjecati na metaboličku aktivnost anaerobnih bakterija i zahtjeva pred-tretmane za regulaciju pH ili dodavanje sirovina u kodigestiji koje imaju puferska djelovanja (Yang i sur., 2003.).

4.4. Kemijska potrošnja kisika (KPK) sirutke

Grafikon 4.4.1. prikazuje vrijednost KPK sirutke prije i poslije proizvodnje skute. Kemijsku potrošnju kisika promatramo kao pokazatelja količine organskih molekula u sustavu. Samo po sebi ne mjeri specifične molekule već specifične uvjete tog sustava u trenutku testiranja. Iako potrošnja kisika nije direktno pokazatelj zagađenosti, pad kisika ima potencijalnu opasnost u okolišu za druge organizme poput biljaka i riba (Boyles, 1997.).

KPK je važan pokazatelj potencijala neke sirovine za proizvodnju bioplina. Niske vrijednosti KPK se povezuju sa slabijom metaboličkom aktivnosti anaerobnih bakterija i time umanjenom proizvodnjom bioplina. Međutim, visoka vrijednost KPK može upućivati na preveliku količinu organskog materijala i time na rizik od akumulacije nusproizvoda koji narušavaju proces anaerobne digestije (Zhang i sur., 2014.). Iz grafikona 4.4.1. uočava se kako uzorci sirutke nakon proizvodnje skute imaju značajno ($P < 0,01$) višu vrijednost KPK od uzoraka prije proizvodnje skute, odnosno da proizvodnja skute povećava potencijal sirutke za proizvodnju bioplina. Gledajući prosječne vrijednosti za uzorke prije i nakon proizvodnje skute vidimo porast kemijske potrošnje kisika od oko 47%. Visoki KPK kod sirutke se pripisuje udjelu laktoze, koja čini većinski udio suhe tvari sirutke (Hassan i Nelson, 2012.).



Graf 4.4.1. KPK vrijednost uzoraka sirutke prije i nakon proizvodnje skute

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost ± standardna greška.

^{a, b} Vrijednosti označene različitim slovima značajno se razlikuju ($P < 0,01$)

Prema Escalante i sur. (2017) prosječna KPK sirutke nakon proizvodnje sira iznosi 65 do 120 g O₂/L te zamjećuju veću koncentraciju organskih čestica kod uzoraka sirutke dobivene u postrojenjima sa slabijom filtracijom sirutke nakon proizvodnje sira, što upućuje da razina tehnologije postrojenja za obradu mlijeka direktno korelira sa organskim opterećenjem u sirutci. Vrijednosti proizvedenog bioplina koje autori navode iznose 25.6 - 30.5 L CH₄/L sirutke i predstavljaju značajan energetski povrat koji može uštediti od 3,0-7,0 \$/m³. Za inokulum sirutke u digestoru koriste kravlju gnojovku. Navode i da promjene sirutke tijekom skladištenja ne utječu značajno na proces metanogeneze.

Mockaitis i sur. (2006.) navode da proizvodnja bioplina iz rekonstituirane dehidrirane sirutke sa inokulumom otpadne vode (klaonice peradi) kemijske potrošnje kisika 500 mg O₂/L iznosi 0,381 l/h odnosno pri KPK 1000 mg O₂/l prinos bioplina iznosi 0.765 l/h. Također zamjećuju veliku brzinu hidrolize sirutke i nastupanje faza acetogeneze i acidogeneze. Kod većih opterećenja dolazi do veće produkcije metana no dolazi i do remećenja dinamike anaerobne digestije. Ovo se pripisuje većem udjelu nusprodukata koji remete metabolizam acidogenih i metanogenih bakterija. Ova prepreka se može umanjiti alkalizacijom sustava uporabom natrijevog dikarbonata.

U istraživanju Comino i sur. (2012.) se pokazalo da je sirutka u kombinaciji sa kravljom gnojovkom prikladan supstrat za proizvodnju bioplina i to bez dodatnih mjera za regulaciju pH. Smjesa u jednakom omjeru sirutke i gnojovke ima KPK 120 g O₂/L i rezultira prinosom metana od 155.75l / kg suhe tvari. Prinos bioplina je niži kod uporabe smjese s manjim udjelom sirutke (20%) te se povećava porastom udjela sirutke do maksimuma od 65% sirutke. Ovakve vrijednosti KPK su značajno više od vrijednosti dobivenih u ovome radu što je rezultat uporabe sirovine koja kombinira sirutku i gnojovku. Bitna je i stavka da digestat nakon vađenja iz

digestora još uvijek proizvodi značajne količine metana i autori preporučuju uređaje za skladištenje metana iznad skladišta digestata.

Funkcionalnost sirutke se može poboljšati razrjeđenjem sirovine ili kombinirano tretiranjem biološkim i kemijskim metodama. Pred-tretmani poboljšavaju stabilnost materijala i smanjuju probleme koji proizlaze iz velikog opterećenja organskih čestica. Fizikalno-kemijski tretmani koriste metalne soli kako bi izvukli dio proteina i mliječne masti iz smjese prije digestije (Gannoun i sur., 2008.).

5. Zaključak

Fizikalno-kemijska svojstva sirutke koja nastaje nakon proizvodnje sira u tipu mozzarella prikladna je za preradu u skutu odnosno pokazuje potencijal za proizvodnju bioplina procesom anaerobne digestije kao alternative za njezino zbrinjavanje. Unatoč nižoj pH vrijednosti sirutke, proizvedena skuta iz sirutke nakon proizvodnje mozzarelle je proizvod prikladan za tržište s obzirom na njezina fizikalno-kemijska i senzorna svojstva. Sirutka nakon proizvodnje skute pokazuje poželjnija svojstva za proizvodnju bioplina zbog više kemijske potrošnje kisika i manjeg udjela masti koji može uzrokovati pauzu u procesu metanogeneze. Jedini nedostatak je niža pH vrijednost koja može utjecati negativno na razvoj metanogenih mikrobioloških kultura i kratka mogućnost skladištenja sirutke zbog tendencije kontinuiranog pada pH vrijednosti. Ovaj problem možemo riješiti miješanjem sirutke sa drugim supstratima ili uporabom predtretmana sirutke da se pH dovede bliže neutralnom. Bitno je nadodati da se zbrinjavanje sirutke kroz proizvodnju bioplina pokazalo efektivnim u postrojenjima koja primarno koriste otpadne vode u digestoru i takva postrojenja bi bila optimalna za objekte koji se bave preradom mlijeka.

Za očekivati je da će se u budućnosti načini iskorištavanja sirutke povećati te da će se efikasnost procesa koje koristimo danas poboljšati s obzirom da je sirutka kao sirovina izrazito vrijedna. S trenutnom tehnologijom je ovaj resurs isplativo iskorištavati, a ne primarno ga tretirati kao nusproizvod i kao otpad.

6. Popis literature

1. Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R., Kulišić, B. and Kojaković, A. (2009). Priručnik za bioplin. Energetski institut Hrvoje Požar. Zagreb.
2. Amado, I. R., Vázquez, J. A., Pastrana, L., Teixeira, J. A. (2016). Cheese whey: A cost-effective alternative for hyaluronic acid production by *Streptococcus zooepidemicus*. *Food chemistry*. 198: 54-61
3. Antonelli, J., Lindino, C.A., Rodrigues de Azevedo, J.C., Melegari de Souza, S.N., Cremonez P.A., Rossi, E. (2016). Biogas production by the anaerobic digestion of whey. *Revista de Ciências Agrárias*. 39: 463-467
4. Atmika, I. K. A., Atmika, I. K. A., Sebayuana, K., Nindhia, T. G. T., Surata, I. W., Astawa, I. P. A., Komaladewi, A. A. I. A. S. (2019). The effect of loading rate to biogas production rate of the 500 liter anaerobic digester operated with continuous system. https://www.e3sconferences.org/articles/e3sconf/abs/2019/46/e3sconf_cggee201902004/e3sconf_cggee2019_02004.html - pristup 6.07.2024.
5. Bajpai, P. (2017.). Process Parameters Affecting Anaerobic Digestion. Springer Briefs in Applied Sciences and Technology. 13–27.
6. 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. Cristina, Ana). Nova Science Publishers, New York, USA, str. 153-182.
7. Bell, S. J. (2000). Whey protein concentrates with and without immunoglobulins: a review. *Journal of Medicinal Food*. 3: 1-13.
8. Besediuk, V., Yatskov, M., Korchyk, N., Kucherova, A., Maletskyi, Z. (2024). Whey-from waste to a valuable resource. *Journal of Agriculture and Food Research*. 101280.
9. Boyles, W. (1997). The Science of Chemical oxygen demand. Technical information series, Booklet No. 9. Hach Company. SAD.
10. Božanić, R., Barukčić, I., Lisak Jakopović, K., Tratnik, Lj. (2014). Possibilities of Whey Utilisation. *Austin Journal of Nutrition Food Sciences*. 2(7): 1-7.
11. Božanić, R., Jeličić, I., Bilušić, T. (2010). Analiza mlijeka i mliječnih proizvoda. Plejada d.o.o. Zagreb.
12. Brown, N., Güttler, J., Shilton, A., (2016). Overcoming the challenges of full scale anaerobic co-digestion of casein whey. *Renewable Energy*. 96: 425–432.
13. Comino, E., Riggio, V. A., Rosso, M. (2012). Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource technology*. 114: 46-53.
14. da Silva Filipini, G., Romani, V. P., & Guimarães Martins, V. (2021). Blending collagen, methylcellulose, and whey protein in films as a greener alternative for food packaging: Physicochemical and biodegradable properties. *Packaging Technology and Science*. 34(2): 91-103.

15. Escalante, H., Castro, L., Amaya, M.P., Jaimes, L., Jaimes- Estévez, J. (2017). Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. *Waste Management*. 71: 711-718.
16. Fox, P. F. (2004). *Cheese: An Overview U: Cheese: Chemistry, physics and microbiology, Volume 1: General aspects* (Ur. Fox, Patrick). Elsevier Ltd, Cork, Irska, str. 1-35.
17. Gangurde, H., Chordiya, M., Patil, P., Baste, N. (2011). Whey protein. *Scholars' Research Journal*. 1(2): 69-77.
18. Gannoun, H., Khelifi, E., Bouallagui, H., Touhami, Y., Hamdi, M. (2008). Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. *Bioresource Technology*. 99(14): 6105–6111.
19. Ghaly A.E., Mahmoud N.S., Rushton D.G., Arab F. (2007). Potential Environmental and Health Impacts of High Land Application of Cheese Whey. *American Journal of Agricultural and Biological Science*. 2(2): 106-117.
20. Hardy, G. (2000). Nutraceuticals and functional foods: introduction and meaning. *Nutrition*. 16(7-8): 688-689.
21. Hassan A.N., Nelson B.K. (2012). Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater. *Journal of Dairy Science*. 95(11): 6188–6203.
22. HRN EN ISO 5534 (2008). Sir i topljeni sir - Određivanje sadržaja suhe tvari (Referentna metoda). Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska
23. HRN EN ISO 5943 (2007). Sir i proizvodi od topljenog sira -- Određivanje količine klorida -- Metoda potenciometrijske titracije. Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska.
24. HRN EN ISO 8968-1 (2014). Mlijeko - Određivanje sadržaja dušika -- 1. dio: Kjeldahlovo načelo i izračunavanje sirovih proteina. Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska.
25. 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.
26. HRN ISO 3433 (2009). Sir - Određivanje udjela masti - Van Gulikova metoda. Hrvatski zavod za norme: Zagreb, Hrvatska.
27. <https://www.fda.gov/food/nutrition-education-resources-materials/sodium-your-diet> - pristup 4. srpnja 2024.
28. Kowalczyk-Juśko, A., Mazanek, A. (2012). Agricultural biogas-characteristics, substrates and its use. *Silniki spalinowe*. 51(1): 8-14.
29. Mangione, G., Caccamo, M., Marino, V., Marino, G., Licitra, G. (2023a). Characterization of artisanal saffron ricotta cheese produced in Sicily: Physicochemical, microbiological, sensory, and antioxidant characteristics. *Journal of Dairy Science*. 106 (12): 8375-8388.
30. Mangione, G., Caccamo, M., Natalello, A. and Licitra, G., (2023b). Graduate Student Literature Review: History, technologies of production, and characteristics of ricotta cheese. *Journal of Dairy Science*. 106(6): 3807-3826.
31. Mockaitis, G., Ratusznei, S. M., Rodrigues, J. A. D., Zaiat, M., Foresti, E. (2006). Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of

- organic loading and supplemented alkalinity. *Journal of Environmental Management*. 79(2): 198–206.
32. Niro, S., Succi, M., Cinquanta, L., Fratianni, A., Tremonte, P., Sorrentino, E., Panfili, G. (2013). Production of functional ricotta cheese. *Agro Food Industry Hi Tech*. 24: 56-59.
 33. Omer, A. M. (2008). Green energies and the environment. *Renewable and sustainable energy reviews*. 12(7): 1789-1821.
 34. Patel, S. (2015). Functional food relevance of whey protein: A review of recent findings and scopes ahead. *Journal of Functional Foods*. 19: 308-319.
 35. Permyakov, E. A., Berliner, L. J. (2000). α -Lactalbumin: structure and function. *FEBS letters*. 473(3): 269-274.
 36. Rajanna, M., Jayaprakasha, H. M., Nagamani, A. (2024). Effect of Milk Sources on Whey Protein and Fractions of Casein. *Archives of Current Research International*. 24(5): 370-376.
 37. Rako, A., Kalit, S., Tudor Kalit, M. (2016). Hranjiva vrijednost i potrošačka prihvatljivost bračke skute. *Zbornik radova 51. hrvatskog i 11. međunarodnog simpozija agronoma. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, 15.-18.02.2016., Opatija, Hrvatska, str. 360-363.*
 38. Rako, A., Tudor Kalit, M., Kalit, S., Soldo, B., Ljubenković, I. (2018). Nutritional characteristics of Croatian whey cheese (Bračka skuta) produced in different stages of lactation. *Lebensmittel-wissenschaft und-technologie-food science and technology*. 96: 657-662.
 39. Ramos-Suárez, J. L., Álvarez-Méndez, S. J., Ritter, A., González, J. M., Pérez, A. C. (2024). A comprehensive evaluation of cheese whey to produce biogas in the Canary Islands. *Biomass and Bioenergy*. 180: 107008.
 40. Santos MI, Fradinho P, Martins S, G. Lima AI, M. S. Boavida Ferreira R, Pedroso L, S. S. Ferreira MA, Sousa I. (2019). A Novel Way for Whey: Cheese Whey Fermentation Produces an Effective and Environmentally-Safe Alternative to Chlorine. *Applied Sciences*. 9(14): 2800.
 41. Schaafsma, G. (2008). Lactose and lactose derivatives as bioactive ingredients in human nutrition. *International Dairy Journal*. 18(5): 458-465.
 42. Séverin, S., Wenshui, X. (2005). Milk Biologically Active Components as Nutraceuticals: Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 45(7-8): 645–656.
 43. Smithers, G. W. (2008). Whey and whey proteins—From 'gutter-to-gold'. *International Dairy Journal*. 18(7): 695-704
 44. Solak, B.B., Akin, N. (2012). Health benefits of whey protein: a review. *Journal of Food Science and Engineering*. 2(3): 129-137.
 45. Tratnik, Lj. (2012.). *Sirutka. U: Mlijeko i mliječni proizvodi (Ur. Bašić, Zoran). Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, Hrvatska, str. 357-394*
 46. Tsermoula, P., Khakimov, B., Nielsen, H.J., Engelsen, B.S. (2021). Whey—The waste-stream that became more valuable than the food product. *Trends in Food Science and Technology*. 18: 230–241

47. Tunick M. H. (2008). Whey protein production and utilization: A brief history. U: Whey Processing, Functionality and Health Benefits (Ur. Onwulata, C.I. i Huth, P.J.). John Wiley & Sons, Ltd, Ames, USA, str. 1-13.
48. Vermeer, A. W., Norde W. (2000). The thermal stability of immunoglobulin: unfolding and aggregation of a multi-domain protein. *Biophysical journal*. 78(1): 394-404
49. Yang, K., Yu, Y., Hwang, S. (2003). Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. *Water Research*. 37: 2467–2477.
50. Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., Tan, T. (2014.). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 38: 383–392.

Životopis

Mario Zaninović rođen je u Zagrebu, 14. svibnja 1997. godine. Pohađao je osnovnu školu Izidora Kršnjavog (2004.-2012.) i gimnaziju Tituš Brezovački (2012.-2016.) u Zagrebu. Godinu dana (2016.-2017.) pohađao fakultet Catawba u Sjevernoj Carolini u gradu Salisbury. Preddiplomski studij završio na Prirodno-matematičkom fakultetu u Zagrebu (2017.-2022.), smjer Znanosti o okolišu. Tijekom osnovne i srednje škole pohađao sate francuskog jezika i stekao certifikat DELF do razine B2.