

Utjecaj načina soljenja na kemijski sastav, randman, reološke i senzorske osobine sira Škripavca

Ivaniš, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:249487>

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

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



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Utjecaj načina soljenja na kemijski sastav, randman, reološke i senzorske osobine sira Škripavca

DIPLOMSKI RAD

Matea Ivaniš

Zagreb, rujan, 2023.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Proizvodnja i prerada mlijeka

Utjecaj načina soljenja na kemijski sastav, randman, reološke i senzorske osobine sira Škripavca

DIPLOMSKI RAD

Matea Ivaniš

Mentor:

prof. dr. sc. Samir Kalit

Zagreb, rujan, 2023.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Matea Ivaniš**, JMBAG 0178118571, rođen/a 27.01.1999. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

Utjecaj načina soljenja na kemijski sastav, randman, reološke i senzorske osobine sira Škripavca

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

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Matea Ivaniš**, JMBAG 0178118571, naslova

Utjecaj načina soljenja na kemijski sastav, randman, reološke i senzorske osobine sira Škripavca

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. prof. dr. sc. Samir Kalit mentor _____
2. izv. prof. dr. sc. Iva Dolenčić Špehar član _____
3. prof. dr. sc. Ante Ivanković član _____

Zahvala

Veliko hvala mom mentoru prof. dr. sc. Samiru Kalitu na strpljenju, pruženoj pomoći i savjetima tijekom pisanja ovog rada, ali i za svo preneseno znanje. Uz ovo znanje je stvorena i neizmjerne strast za koju se nadam da će vremenom postajati sve veća.

Zahvaljujem članovima povjerenstva prof. dr. sc. Anti Ivankoviću i izv. prof. dr. sc. Ivi Dolenčić Špehar na odvojenom vremenu i korisnim sugestijama koje su ovaj rad učinile boljim nego prije.

Hvala svim mojim kolegama i prijateljima s kojima sam provela sve lijepe i izazovne dane studiranja i koji su mi bili izvor motivacije za postizanje najboljih mogućih rezultata.

Hvala svim profesorima, docentima i drugim djelatnicima koji su mi tijekom godina studiranja nesebično prenosili znanje i svima koji su u bilo kojem smislu učestvovali u izradi ovog rada.

Na posljetku veliko hvala mojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene i omogućila mi sve što mi je bilo potrebno za nesmetan razvoj i napredovanje u stručnom i privatnom životu.

Ogromno HVALA!

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. Cilj rada | 2 |
| 2. PREGLED LITERATURE | 3 |
| 2.1. LIČKI ŠKRIPAVAC | 3 |
| 2.1.1. Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla | 3 |
| 2.1.2. Specifičnost ličkog podneblja | 5 |
| 2.1.3. Proizvodnja Ličkog škripavca | 6 |
| 2.2. SOL U PROIZVODNJI SIRA | 7 |
| 2.2.1. Zdravstveni aspekti konzumacije soli | 8 |
| 2.2.2. Uloga soli u siru | 9 |
| 2.2.3. Načini soljenja sira | 10 |
| 2.2.3.1. <i>Suho soljenje</i> | 10 |
| 2.2.3.2. <i>Salamurenje</i> | 11 |
| 2.2.3.3. <i>Soljenje mlijeka za sirenje</i> | 12 |
| 3. MATERIJALI I METODE | 13 |
| 3.1. Proizvodnja sira | 13 |
| 3.2. Fizikalno-kemijske analize | 1 |
| 3.3. Izračun randmana sira..... | 16 |
| 3.4. Analiza reoloških svojstava sira | 16 |
| 3.5. Analiza senzorskih svojstava sira | 17 |
| 3.6. Statistička obrada podataka | 18 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 19 |
| 4.1. Fizikalno-kemijska svojstva mlijeka i sira | 19 |
| 4.2. Randman sira | 21 |
| 4.3. Reološka svojstva sira | 22 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 4.4. Senzorska svojstva sira..... | 24 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 27 |
| 6. LITERATURA..... | 28 |

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Matea Ivaniš**, naslova

Utjecaj načina soljenja na kemijski sastav, randman, reološke i senzorske osobine sira Škripavca

Lički škripavac je autohtoni proizvod Like i dijela Korduna kojeg karakterizira škripavost tijekom žvakanja. U pokusu je standardnom tehnologijom proizveden škripavac uz korištenje 40 kg mlijeka podijeljenog u dva podjednaka dijela. Sir je soljen na dva načina: soljenjem sirnog zrna i soljenjem mlijeka. Sirevima su standardnim metodama utvrđeni kemijski sastav, fizikalna, reološka i senzorska svojstva te izračunate vrijednosti randmana i iskoristivosti masti i proteina. Istraživanjem je utvrđeno da sirevi soljeni u mlijeko zadržavaju veću količinu vode ($P < 0,05$), imaju značajno niži prosječan udio proteina ($P < 0,01$) te nižu pH vrijednost ($P < 0,001$). Ovi su sirevi imali višu iskoristivost mliječne masti ($P < 0,05$) te viši stvarni ($P < 0,0001$) i naravnati randman ($P < 0,01$), višu elastičnost ($P < 0,05$) i deformiranost u točki loma ($P < 0,05$), a nižu čvrstoću u drugoj kompresiji ($P < 0,05$). Prosječan udio mliječne masti, aktivitet vode, iskoristivost proteina i ostale vrijednosti teksture (čvrstoća 1, lomljivost, kohezivnost i gumenost) nisu se značajno razlikovale, kao niti senzorne ocjene ($P > 0,05$).

Ključne riječi: škripavac, soljenje, fizikalno-kemijska svojstva, reologija, senzorska svojstva, randman

Summary

Of the master's thesis – student **Matea Ivaniš**, entitled

Influence of salting method on the chemical composition, yield, rheological and sensory characteristics of Škripavac cheese

Lički Škripavac cheese is autochthonous product of Lika and part of Kordun regions which is characterized by squeaky sound made while chewing. In this study škripavac cheese was produced by standard method using 40 kg of milk divided in two equal parts. Cheese was salted using two methods: salting of curd and salting of milk. Physico-chemical, rheological, and sensory properties of cheese were determined by standard methods while yield, fat and protein usability were calculated. It was determined that cheeses salted in milk retain more water ($P < 0,05$) and have significantly less protein ($P < 0,01$) and lower pH value ($P < 0,001$). These cheeses had higher milk fat usability ($P < 0,05$) and higher average yield ($P < 0,01$), elasticity ($P < 0,05$), and deformation ($P < 0,05$) but lower hardness in second compression ($P < 0,05$). Average milk fat ratio, water activity, protein usability and textural profile characteristics (hardness 1, fracturability, cohesiveness, gumminess) were not significantly different which is also true for its sensory grades ($P > 0,05$).

Keywords: škripavac cheese, salting, physico-chemical properties, rheology, sensory properties, cheese yield

1. UVOD

Sir škripavac je autohtoni sir Hrvatske koji se tradicionalno proizvodi na širem ličkom području. Radi se o mekom, masnom siru koji ne zrije i kojeg karakterizira gumasta konzistencija, mliječno-slatkast i umjereno slan okus te škripavost tijekom konzumacije (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.). Škripavac se tradicionalno može soliti na dva načina: dodatkom soli u sirno zrno prije oblikovanja sira u kalupu ili dodatkom soli u mlijeko prije sirenja (Zdanovski, 1947.). Ono što škripavac čini posebnim je dogrijavanje sirnog zrna u sirutci na visokoj temperaturi (45 °C) što nije tipično za meke sireve, a što rezultira nastajanjem meke, gumaste i škripave teksture.

Sol je jedan od ključnih sastojaka u proizvodnji raznih vrsta sireva. Pored sušenja i fermentacije soljenje je jedan od osnovnih metoda očuvanja kvalitete i sigurnosti lako kvarljivih namirnica kroz dulji vremenski period (Guinee i Fox, 2017.). Osim izravnog i neizravnog utjecaja na okus sira sol ima značajan utjecaj i na kontrolu mikrobnog rasta, aktivnost enzima, sinerezu, randman, topljivost proteina, teksturu, pH vrijednost, aktiviteta vode, procese zrenja sira i dr. (Guinee, 2004.). Nekoliko je osnovnih metoda soljenja sira kao što su suho soljenje dodatkom soli u sirno zrno, suho soljenje utrljavanjem soli po površini sira te salamurenje (Havranek i sur., 2014.), a kao posebna metoda soljenja prakticirana u tradicionalnoj proizvodnji sira škripavca izdvaja se i soljenje dodatkom soli u mlijeko prije sirenja.

Soljenje mlijeka prije dodatka sirila je najmanje poznata metoda soljenja u proizvodnji sira i šire se primjenjuje samo u proizvodnji Domiati sira. Iako ova metoda ima određene pozitivne strane, prvenstveno u sprječavanju stvaranja lokaliziranih nakupina soli u siru, ona također uzrokuje nastanak lošijih koagulacijskih svojstava mlijeka, stvaranje sirnog grušča lošije kvalitete i lošiju sposobnost izdvajanja sirutke (Guinee, 2004.). S obzirom na važnost soli u proizvodnji sira neophodno je istražiti njen utjecaj na razne tehnološke aspekte proizvodnje sira škripavca te utvrditi utjecaj primjene različitih načina dodatka soli tijekom proizvodnje na parametre kvalitete sira škripavca.

1.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj različitih načina soljenja, uključujući dodatak soli u sirno zrno i mlijeko za sirenje na kemijski sastav, stvarni i naravnati randman, reološka i senzorska svojstva sira škripavca.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. LIČKI ŠKRIPAVAC

Lički škripavac je jedan od hrvatskih autohtonih sireva čija se tradicija proizvodnje kroz povijest prenosila s koljena na koljeno. Kako je navedeno u specifikaciji proizvoda "Lički škripavac je meki, masni sir koji se proizvodi koagulacijom sirovog ili pasteuriziranog punomasnog kravljeg mlijeka pomoću sirila uz odvajanje sirutke" (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.).

Lički škripavac sadrži minimalno 50% suhe tvari (ST) i 45% masti u ST. Može biti cilindričnog ili četvero-uglastog oblika, a masa mu je najmanje 240 grama. Karakterizira ga mliječno-bijela boja, nedostatak kore i zatvoren presjek na kojem može biti manji broj mehaničkih otvora. Mliječno-slatkastog je i umjereno slanog okusa, mekano-gumaste konzistencije, a njegova najznačajnija karakteristika je škripavost prilikom konzumacije (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.). Škripavost tijekom žvakanja je rezultat visokog sadržaja mliječne masti i proteina u mlijeku za sirenje te visoke temperature dogrijavanja sirnog zrna. Najintenzivnija je u prvih 5-7 dana nakon proizvodnje, a nakon sedmog dana dolazi do postupnog smanjenja intenziteta škripavosti. Međutim, početnu škripavost je moguće vratiti uranjanjem vakumiranog sira u toplu vodu (50 °C/2 min) neposredno prije konzumacije (Kalit i sur., 2020.). Ukoliko je količina mliječne masti i proteina u mlijeku za sirenje niža od propisane te ukoliko se sirno zrno dogrijava na temperaturi nižoj od 41 °C škripavost izostaje (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.).

2.1.1. Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla

Proces zaštite naziva "Lički škripavac" je započeo 2015. godine početkom suradnje Lokalne akcijske grupe Lika i Udruge malih sirara Ličko-senjske županije, a službeno je iniciran u prosincu 2017. godine slanjem zahtjeva i specifikacije proizvoda Ministarstvu poljoprivrede Republike Hrvatske (LAG Lika, 2021.). Sredinom 2019. godine Ministarstvo poljoprivrede izdaje rješenje o nacionalnoj zaštiti naziva "Lički škripavac", a stupanjem na snagu Uredbe europske komisije (EU 2021/2270) 14. prosinca 2021. godine naziv "Lički

škripavac" je upisan u „registar zaštićenih oznaka izvornosti i zaštićenih oznaka zemljopisnog podrijetla“ i time zaštićen oznakom zemljopisnog podrijetla (ZOZP) na području Europske unije (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.). Time je proizvođačima Ličkog škripavca osiguran lakši plasman proizvoda na tržište i omogućeno korištenje posebnog naziva i oznake (Slika 2.1.1.), a potrošačima osigurana autentičnost proizvoda kojeg konzumiraju.



Slika 2.1.1. Zajednička oznaka "Lički škripavac"

Izvor: LAG Lika (2021.)

<https://lag-lika.hr/sir-licki-skripavac-krece-ka-dobivanju-zasticene-oznake-zemljopisnog-podrijetla/> - pristup 25.03.2023.

Kako bi mogao koristiti navedeni naziv i oznaku proizvođač mora biti evidentiran pri nadležnom tijelu, odnosno Udruzi malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac" sa sjedištem u Gospiću. Osim toga, nadležno tijelo (u ovom slučaju Biotechnicon poduzetnički centar d.o.o.) vrši redovitu kontrolu sukladnosti proizvoda sa „Specifikacijom proizvoda za ZOZP“ kod svih registriranih proizvođača te dostavlja kvartalna izvješća Ministarstvu poljoprivrede sukladno Pravilniku o zaštićenim oznakama izvornosti, zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalnim specijalitetima poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda i neobaveznom izrazu kvalitete "planinski proizvod" (NN 38/2019). Kako bi se osigurala sljedivost u proizvodnji i autentičnost proizvoda svaki proizvođač mora voditi dokumentacijski sustav s ispunjenim radnim nalogom za proizvodnju Ličkog škripavca koji sadrži informacije o nazivu i adresi proizvođača, sastojcima korištenim u proizvodnji, količini proizvedenog sira i deklaraciji proizvoda (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.).

Kako bi naziv mogao biti zaštićen na razini Europske unije usvojena je i specifikacija kojom se utvrđuju kriteriji koje je potrebno zadovoljiti tijekom proizvodnje ovog sira. Između ostalog Lički škripavac se može proizvoditi isključivo u kontinentalnom dijelu Ličko-senjske županije, općinama Gračac (Zadarska županija), Rakovica, Josipdol, Saborsko i Plaški (Karlovačka županija) te gradu Ogulinu (Karlovačka županija). Mlijeko koje se koristi za proizvodnju Ličkog škripavca je kravlje mlijeko, sirovo ili pasterizirano, s minimalno 3,5% mliječne masti i minimalno 3,2% proteina (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.).

2.1.2. Specifičnost ličkog podneblja

Lika je zemljopisno područje jugozapadne Hrvatske koje se najvećim dijelom nalazi u granicama Ličko-senjske županije, a ograničeno je planinama Velebit s zapadne te Plješevica i Kapela s istočne strane. Cijelo područje je planinska zaravan s prosječnom nadmorskom visinom 500 – 700 m (Hrvatska enciklopedija mrežno izdanje). Ovo podneblje karakteriziraju brojni planinski lanci i krška polja s umjereno kontinentalnom i planinskom klimom, obilnim oborinama i dugim zimama. Prema povijesnim podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda Republike Hrvatske prosječna zimska temperatura ovog područja za razdoblje od 1872. do 2021. godine iznosi 0,5 °C (apsolutni minimum -33,5 °C), a prosječna ljetna temperatura 17,1 °C (apsolutni maksimum 38,7 °C) uz prosječnu godišnju količinu oborina od 1496,4 mm (DHMZ, 1872-2021). Ovakvi uvjeti ograničavaju trajanje biljne vegetacije i mogućnost kultivacije žitarica, odnosno proizvodnje krepkih krmiva.

Mlijeko koje se koristi u proizvodnji sira škripavca većinom potječe od krava uzgojenih na području Ličko-senjske županije. Zbog specifičnih zemljopisno-klimatskih karakteristika ovog područja u obroku krava dominiraju svježja i konzervirana voluminozna krmiva, a sastav obroka ovisi o botaničkom sastavu prirodnih pašnjaka i livada. U skladu sa znanjima o pozitivnom utjecaju voluminoznog dijela obroka na povećanje udjela mliječne masti i modifikaciju masno-kiselinskog sastava mliječne masti (Elgersma i sur., 2006.; Rico i Harvatine, 2013.) mlijeko ovih krava je izuzetno bogato mliječnom masti (4,23%) (Magdić i sur., 2006.). To potvrđuju i najnovija izvješća Hrvatske agencije za poljoprivredu i hranu (HAPIH, 2022) u kojima stoji da je 2021. godine na području Ličko-senjske županije

prosječna proizvodnja mlijeka u laktaciji iznosila 4 838 kg mlijeka s prosječnim udjelom mliječne masti od 4,1% i mliječnih proteina od 3,3%.

2.1.3. Proizvodnja Ličkog škripavca

Do danas je očuvan tradicionalni način proizvodnje sira škripavca, ali se u modernoj proizvodnji češće koristi suvremena sirarska oprema i dodaci. Tradicionalno se sir škripavac proizvodi od svježe pomuzenog mlijeka ili nakon vrlo kratkog razdoblja zrenja mlijeka na sobnoj temperaturi (Magdić i sur., 2006.). Mlijeko za sirenje može biti sirovo ili pasteurizirano, a ukoliko se primjenjuje termička obrada provodi se niska ili srednja pasteurizacija.

Sama proizvodnja sira započinje sirenjem mlijeka. Sirovo mlijeko se zagrijava, odnosno pasteurizirano mlijeko hladi do temperature inkubacije (32 do 34 °C) te se u njega dodaje mljekarska kultura. Oko 30 minuta nakon dodatka mljekarske kulture u mlijeko se dodaje sirilo. Pritom je važno voditi računa da se sirilo dodaje postupno i uz konstantno miješanje (3 minute) čime se osigurava ravnomjerna raspoređenost sirila i jednako zgrušavanje mlijeka. Nakon toga se mlijeko ostavlja da miruje dok se ne formira čvrsti gruša. Čvrstoća formiranog gruša se provjerava „prstnom probom“, a kada prilikom podizanja sloja gruša nastaje ravna pukotina uz izdvajanje bistre, žuto-zelene sirutke zgrušavanje je dovršeno. Zatim se gruša reže na sirna zrna veličine lješnjaka. Specifičnost proizvodnje sira škripavca je da se sirna zrna ostavljaju u sirutci uz postupno zagrijavanje na 41 do 45 °C kroz 10 minuta što osigurava razvoj gumaste konzistencije i škripavosti (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.).

Nakon dogrijavanja sirna se zrna izdvajaju iz sirutke i sole. Danas se u proizvodnji sira škripavca sol dodaje umješavanjem u sirna zrna u količini od 1,5 – 3% od količine mlijeka za sirenje (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020.). Međutim, stariji navodi ukazuju i na tradicionalni način proizvodnje sira škripavca pri kojem se sol dodaje u mlijeko prije sirenja (Zdanovski, 1947.). Kako navodi Zdanovski (1947.): "U kotaru Gospić (Lički Osik) mlijeko se prije sirenja umlači, te se u njega uspe šaka soli na 5 – 8 litara."

Nakon soljenja sirna zrna se stavljaju u perforirane kalupe za oblikovanje koji su najčešće cilindričnog oblika te preša umjerenim pritiskom (1 bar) do 1 sat ili ostavlja bez

prešanja do 3 sata. Nakon prešanja sir je spreman za konzumaciju ili vakuumiranje i stavljanje na tržište. Većina proizvođača rok trajnosti sira škripavca stavlja u rasponu od 7 do 10 dana kako bi osigurali da sir u trenutku konzumacije ima prepoznatljivo svojstvo škripavosti iako je sir čuvan u adekvatnim uvjetima mikrobiološki ispravan za konzumaciju i nakon tog razdoblja.

2.2. SOL U PROIZVODNJI SIRIA

Sol, kuhinjska sol ili natrijev klorid (NaCl) se sastoji od kovalentno vezanih iona natrija (Na^+) i klora (Cl^-). Molarna masa NaCl iznosi 58,44 g/mol, a gustoća 2,17 g/cm³, najčešće se nalazi u obliku suhih bijelih kristala (Slika 2.2.1.), a moguće je njegovo otapanje u vodi (36 g NaCl/100g H₂O), glicerolu i alkoholima (Hills i sur., 2023.). S obzirom da se sastoji od jednovalentnog pozitivnog iona natrija i jednovalentnog negativnog iona klora sol ima neutralan naboj.



Slika 2.2.1. Kristali natrijevog klorida

Izvor: Britannica (2023.)

<https://www.britannica.com/science/salt> - pristup: 26.04.2023.

Sol je jedan od osnovnih sastojaka hrane koju konzumiramo svakoga dana, a stoljećima se koristi ne samo zbog njenog konzervirajućeg djelovanja na hranu nego i pozitivnog učinka na njezin okus i palatabilnost. Sastavni dijelovi kuhinjske soli, Na^+ i Cl^- su elektroliti neophodni za normalnu fiziološku funkciju organizma i kao takve ih je važno unositi prehranom. Na^+ je važan ekstracelularni kation koji kontrolira raspodjelu vode u organizmu i osmotski pritisak ekstracelularne tekućine, igra važnu ulogu u normalnoj funkciji mišića i živaca (Lewis,

2022b.), a zajedno s K^+ , Cl^- i HCO_3^- sudjeluje u održavanju kiselo-bazne ravnoteže organizma (Lewis, 2022a.). Međutim, količina unesenog natrija mora biti ograničena jer izrazito visoka, ali i preniska količina natrija u organizmu može uzrokovati određene zdravstvene poteškoće.

2.2.1. Zdravstveni aspekti konzumacije soli

Sol, odnosno natrij i klor kao njezini sastavni dijelovi, imaju vrlo važnu ulogu u održavanju zdravlja i normalne funkcije organizma. Potrebe za natrijem iznose oko 500 mg/dan, a on između ostalog u organizmu omogućuje protok živčanih impulsa, kontrakcije i opuštanje mišićnih vlakana te održavanje ravnoteže elektrolita (Harvard, 2023.). Svjetska zdravstvena organizacija (WHO, 2012.) preporučuje dnevni unos natrija < 2 g/dan, a soli < 5 g/dan za djecu i odrasle.

Mnoge zdravstvene organizacije nastoje ukazati na štetan utjecaj povišene konzumacije soli na kardiovaskularno zdravlje, a naročito na povišenje krvnog tlaka. Prosječan unos natrija u svijetu iznosi 3,95 g/dan (Mente i sur., 2021.) te varira od 1,48 g/dan do 5,98 g/dan (Messerli i sur., 2020.), a prosječan dnevni unos soli 10,8 g/dan (WHO, 2023.). Međutim, Mentel i sur. (2021.) navode kako 95% svjetske populacije unosi umjerenu količinu natrija (3-5 g/dan) koja ne uzrokuje negativne posljedice na zdravlje.

Upravo zbog društvenog cilja snižavanja količine dnevnog unosa natrija kod potrošača, u proizvodnji sira se javlja trend smanjenja količine korištene soli, odnosno natrijevog klorida (NaCl). To je moguće ostvariti smanjenjem udjela soli u siru te cjelovitom ili djelomičnom zamjenom NaCl nekom drugom soli. Smanjenje udjela soli u siru je najjednostavniji način smanjenja količine natrija, ali može imati negativan učinak na kvalitetu sira. Tako, smanjenje količine soli uvjetuje povećanje udjela i aktiviteta vode što uzrokuje manju čvrstoću sira i povećava rizik od mikrobnog kvarenja, te uvjetuje povećanje intenziteta proteolize tijekom zrenja (Bansal i Mishra, 2020.).

Negativne strane smanjenja udjela soli se mogu spriječiti potpunom ili djelomičnom zamjenom NaCl nekom drugom soli. Kao zamjena za NaCl najčešće se koristi sol kalijevog klorida (KCl) jer ne uzrokuje negativne posljedice na teksturu sira, proteolizu i njegove senzorne osobine (Thibaudeau i sur., 2015.), dok istovremeno pruže željeni učinak na aktivitet vode i inhibiciju mikrobnog rasta. Međutim, udio KCl u mješavini s NaCl ne smije biti visok jer u većim udjelima može imati negativan utjecaj na senzorne osobine sira. Thibaudeau i sur.

(2015.) navode kako mješavina NaCl i KCl pri čemu KCl čini više od 25% mješavine uzrokuje pojavu metalnog okusa, a Kamleh i sur. (2014.) navode kako više od 30% KCl uzrokuje pojavu gorkog okusa sira.

2.2.2. Uloga soli u siru

Tri su osnovne uloge soli u siru: inhibicija rasta i razmnožavanja patogenih mikroorganizama i mikroorganizama kvarenja, formacija okusa i arome sira te povećanje njegove nutritivne vrijednosti (Guinee i Fox, 2017.). Sol utječe na okus sira izravno razvojem slanog okusa i pojačavanjem intenziteta drugih okusa, te neizravno kontrolom aktivnosti mikroorganizama i enzima odgovornih za zrenje i razvoj okusa. Osim toga sol utječe i na aktivnost mikroorganizama mljekarske kulture i enzima u siru, utječe na teksturu sira i tijekom zrenja, usporava proces proteolize, potiče sinerezu i formiranje kore sira (Bisig, 2017.). Udio soli u siru varira ovisno o vrsti od 0,7% (Ementaler) do 6% (Domiaty, Feta) (Guinee i Fox, 2017.).

Inhibicijom rasta i razmnožavanja raznih mikroorganizama sol smanjuje rizik od kvarenja sira i nastanka neželjenih organoleptičkih promjena te jamči sigurnost njegove konzumacije. Ovaj učinak soli je primarno rezultat smanjenja aktiviteta vode u siru otapanjem soli u vodi što ju čini nedostupnom za mikroorganizme. Aktivitet vode (a_w) je mjera za količinu slobodne vode dostupne mikroorganizmima za rast i razmnožavanje, a izražava se u vrijednostima od 0,0 do 1,0. Većina gram-pozitivnih bakterija za preživljavanje zahtjeva $a_w > 0,95$, a gram-negativnih bakterija $a_w > 0,90$, kvasci trebaju $a_w > 0,85$, a plijesni $a_w > 0,75$, dok je apsolutni minimum za sve mikroorganizme $a_w = 0,60$ (Samaržija, 2021.). Prema tome osnovni uzročnici kvarenja proizvoda s visokim udjelom slobodne vode (svježi sir) su gram-pozitivne bakterije, proizvoda s dodatkom soli ili djelomično isušanih proizvoda (meki sirevi) su gram-negativne bakterije, a proizvoda koji prolaze intenzivno isušivanje (tvrđi sirevi) kvasci i plijesni. Kod većine sireva a_w varira od 0,9 do 1,0 (Fox i sur., 2016.).

Nadalje, sol uzrokuje povećanje stupnja sinereze, odnosno smanjenje udjela vode u siru što dalje snižava a_w i inhibira aktivnost mikroorganizama. U doticaju soli sa sirom dolazi do njenog otapanja i formiranja visoko koncentrirane otopine soli na površini sirom zrna. Time nastaju dviju otopina s različitim koncentracijama Na^+ i Cl^- te dolazi do kretanja

vode i iona soli sukladno nastalom koncentracijskom gradijentu. Drugim riječima, voda izlazi iz sirnog zrna, a ioni Na^+ i Cl^- ulaze u sirno zrno.

2.2.3. Načini soljenja sira

Tri su osnovna načina soljenja sira: suho soljenje izravnim umješavanjem soli u sirna zrna, suho soljenje utrljavanjem soli po površini oblikovanog sira i soljenje u salamuri (Havranek i sur., 2014.). Pritom je moguće koristiti neku od ovih metoda ili njihove kombinacije. Osim toga kao poseban način inkorporacije soli u sir izdvaja se izravno soljenje mlijeka prije sirenja (Zdanovski, 1947.; Robinson i sur., 1998.).

2.2.3.1. Suho soljenje

Suho soljenje izravnim dodavanjem soli u sirna zrna se primjenjuje u proizvodnji brojnih sireva, od svježeg i kuhanog sira do Cheddara. U doticaju kristala soli s sirnim zrnom dolazi do otapanja soli u površinskom sloju sirutke te njenog prodora u unutrašnjost zrna i posljedičnog izlaska sirutke na površinu. Zbog relativno velike površine u odnosu na volumen sirnog zrna ovakav način soljenja je znatno brži u odnosu na salamurenje ili soljenje površine formiranog sira (Guinee, 2004.). Prilikom soljenja sirnog gruša treba voditi računa o tome da sol bude ravnomjerno raspoređena u sirnom grušu jer u suprotnom može doći do stvaranja nakupina soli u siru što uzrokuje neželjene organoleptičke promjene i promjene tijekom zrenja sira.

Nekoliko je čimbenika koji utječu na efikasnost apsorpcije soli prilikom ovakvog oblika soljenja uključujući količinu dodane soli, temperaturu sirnog zrna, količinu vode u sirnom zrnu, trajanje miješanja i vrijeme od soljenja do prešanja (Fox i sur., 2016.). Poželjno je da u sirnom zrnu prije soljenja bude što manja koncentracija vode kako bi se smanjio gubitak soli sirutkom (Ong i sur., 2017.). Efikasnost apsorpcije soli u sir se povećava zajedno s povećanjem količine umiješane soli i produženjem trajanja miješanja čime se osigurava veća površina doticaja soli i sirnog zrna (Fox i sur., 2016.). Isto tako poželjno je posoljenu masu ostaviti određeno vrijeme da stoji prije formiranja sira u kalupima. Time se osigurava dovoljno vremena za adekvatnu apsorpciju soli u sir i izlazak prateće količine sirutke iz sira

što smanjuje rizik od nastajanja sirutkinih džepova u formiranom siru i gubitak soli sirutkom (Ong i sur., 2017.).

Soljenje utrljavanjem soli po površini formiranog sira se najčešće koristi u proizvodnji sireva manjeg okvira zbog težeg prodora soli u središte većih sireva. Pritom je poželjno da temperatura prostorije bude 10-18 °C, a relativna vlažnost zraka 85-95% (Havranek i sur., 2014.). Pri ovom obliku soljenja dolazi do otapanja soli u tankom sloju sirutke na površini sira te njenog difuznog prodora u središte sira. Zbog manje relativne površine u odnosu na soljenje sirnog zrna ovakav način soljenja je nešto sporiji i često ga je potrebno ponavljati nekoliko puta.

2.2.3.2. Salamurenje

Salamurenje je proces soljenja sira uranjanjem u vodenu otopinu soli, a često se koristi zbog svoje jednostavnosti, bolje ujednačenosti soljenja i manjeg opsega posla. Salamura je vodena otopina soli (19-21 % NaCl) s temperaturom 10-14 °C i pH vrijednosti 5,2-5,3, a često sadrži i određeni udio kalcijevog klorida (0,2 % CaCl₂) kako bi se spriječio izlazak kalcija iz sira (Legg i sur., 2017.). Tijekom ovakvog soljenja sira dolazi do difuzije soli iz medija više koncentracije u medij niže koncentracije soli zbog nastalog osmotskog pritiska između salamure i vodene faze sira. Posljedično dolazi do prelaska Na⁺ i Cl⁻ iz salamure u sir te sirutke iz sira u salamuru. Pritom koeficijent difuzije soli u sir iznosi 0,2 cm/dan (0,1 – 0,45 cm/dan), a ovisi o strukturi sira i uvjetima salamurenja (Guinee i Fox, 2017.). Učinkovitost prelaska soli iz salamure u sir ovisi o veličini i teksturi sira te uvjetima salamurenja koji uključuju koncentraciju soli u salamuri i razliku gradijenata soli između salamure i sira, trajanju i temperaturi salamurenja (Fox i sur., 2016.). Što je koncentracija soli u salamuri veća to je razlika u gradijentu koncentracija soli između salamure i sira veća te prelazak soli u sir brži. Apsorpcija soli u sir je veća na sobnoj temperaturi za razliku od rashlađene salamure, a što sir duže stoji u salamuri to je količina apsorbirane soli veća. Vrijeme koje sir provodi u salamuri ovisi o veličini sira i željenom udjelu soli u njemu (Legg i sur., 2017.). Sirevi većeg okvira ili sirevi s visokim finalnim udjelom soli u salamuri provode duže vremena dok sirevi manjeg okvira ili blago soljeni sirevi u salamuri provode samo nekoliko sati.

Zbog prelaska soli u sir i sirutke u salamuru dolazi do promjene sastava salamure pa joj je važno periodično dodavati adekvatne količine soli. Osim toga salamuru periodično treba

filtrirati i pasterizirati kako bi se uklonili dijelovi sirnog gruša i potencijalne nečistoće. Ovakvo održavana salamura se za soljenje sira može koristiti godinama (Havranek i sur., 2014.).

2.2.3.3. Soljenje mlijeka za sirenje

Poseban način soljenja sira je i soljenje mlijeka za sirenje prije dodatka sirila. Ovaj način soljenja je rijedak. Osim hrvatskog autohtonog sira škripavca koji se tradicionalno proizvodio soljenjem mlijeka ovakav način soljenja je karakterističan i za egipatski sir Domiati. U proizvodnji Domiati sira u zagrijano bivolje mlijeko se dodaje 8 do 15% NaCl (Arora i Khetra, 2017.).

Dokazano je kako dodatak soli u mlijeko za sirenje u značajnoj mjeri inhibira zgrušavanje mlijeka i izdvajanje sirutke iz sirnog gruša (Guinee, 2004.; Drgalić i sur., 2002.). Formiranje sirnog gruša je u ovom slučaju otežano zbog vezanja Na^+ na kazeinsku micelu, posljedičnog smanjenja koncentracije koloidnog kalcija i povećanja hidratacijskog kapaciteta kazeinskih micela. Ovaj neželjeni učinak je ublažen u proizvodnji Domiati sira korištenjem bivoljeg mlijeka koje sadrži veću količinu kazeina (3,5-4,2 g/100 ml; Fox i sur., 2015.) u odnosu na kravlje mlijeko (2,8 g/100 ml; Fox i sur., 2015.). Osim toga, ukoliko se soljenje mlijeka primjenjuje uz korištenje kravljeg mlijeka ovaj učinak se može ublažiti obogaćivanjem suhe tvari mlijeka dodatkom obranog mlijeka u prahu ili kalcijevog klorida (Guinee, 2004.; Kalit i sur., 2021.). Osim negativnog učinka na brzinu koagulacije mlijeka ovaj način soljenja ima i negativan učinak na teksturalne karakteristike sira (slaba povezanost proteinske mreže, manja čvrstoća i elastičnost, povećana mrvljivost) uzrokovane promjenom oblika kazeinskih micela i smanjenjem stupnja razgradnje kazeina kimozinom (Abd El-Salam i Alichanidis, 2004.).

3. MATERIJALI I METODE

Za potrebe istraživanja je korišten sir škripavac proizveden u pilot pogonu Zavoda za mljekarstvo na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Sir je proizveden na dva načina s obzirom na metodu soljenja pri čemu je jednoj skupini sireva sol dodana u sirno zrno nakon izdvajanja sirutke dok je drugoj skupini sol dodana u mlijeko prije sirenja. Korišteno je ukupno 40 kg sirovog mlijeka podijeljenog na dva podjednaka dijela pri čemu je 20 kg mlijeka korišteno za proizvodnju sira škripavca soljenog u sirno zrno sa pet ponavljanja dok je 20 kg mlijeka izravno soljeno pri čemu je također provedeno pet ponavljanja.

3.1. Proizvodnja sira

Sir škripavac je proizveden standardnom tehnologijom proizvodnje. Sirovo punomasno kravlje mlijeko je prije svega zagrijano u sirarskom kotlu na temperaturu 35 °C. U ovoj je fazi proizvodnje u jednom dijelu ponavljanja u mlijeko za sirenje dodano 3% soli (~ 600 g soli na 20 kg mlijeka). Zatim je u zagrijano mlijeko dodano u vodi prethodno aktivirano sirilo uz konstantno miješanje kroz 3 minute (Slika 3.1.1.). Sirenje mlijeka je trajalo oko 50 minuta nakon čega se kvaliteta nastalog grušā provjerila „prstnom probom“ (Slika 3.1.2.).



Slika 3.1.1. Dodavanje sirila u pokusnoj proizvodnji sira škripavca



Slika 3.1.2. Provjera čvrstoće grušā u proizvodnji sira škripavca

Nastali gruš je sirarskom harfom izrezan na sirna zrna veličine lješnjaka (Slika 3.1.3.) koja su zatim uz konstantno miješanje postepeno zagrijana na temperaturu 45 °C kroz 10 minuta pri čemu se temperatura povećavala za 1 °C svake 2-3 minute (Slika 3.1.4.). Nakon toga je uslijedilo premještanje sirnog zrna u perforirane kalupe cilindričnog oblika (Slika 3.1.5.). U ovoj fazi proizvodnje je za ostala ponavljanja izvršeno soljenje sira izravnim umješavanjem soli u sirna zrna u količini 1,5% (~ 300 g soli na 20 kg mlijeka). Nakon soljenja je s ciljem oblikovanja i izdvajanja sirutke izvršeno prešanje sira uz postepeno povećanje pritiska i povremeno okretanje sira u kalupu. Prešanje je trajalo ukupno 1 sat nakon čega je sir pohranjen u hladnjaku.



Slika 3.1.3. Rezanje sirnog gruša u pokusnoj proizvodnji sira škripavca



Slika 3.1.4. Dogrijavanje sirnog zrna u pokusnoj proizvodnji sira škripavca



Slika 3.1.5. Punjenje kalupa u pokusnoj proizvodnji sira škripavca

3.2. Fizikalno-kemijske analize

Fizikalno-kemijska analiza mlijeka za sirenje, proizvedenog sira škripavca i dobivene sirutke je provedena standardnim analitičkim metodama u Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode Zavoda za mljekarstvo na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

U proizvedenom siru su analizom utvrđeni udio suhe tvari gravimetrijskom metodom sušenjem na $102\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ do konstantne mase (HRN ISO 5534:2008), mliječne masti Van Gulikovom butirometrijskom metodom (HRN ISO 3433:2009), proteina metodom blok-digestije prema Kjeldahlu (HRN ISO 8968-1:2014) i soli potenciometrijsko-titracijskom metodom (HRN ISO 5943) te ionometrijska kiselost pH metrom proizvođača Mettler Toledo (Švicarska). Aktivitet vode sira je određen mjerenjem u laboratoriju Zavoda za specijalno stočarstvo na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pomoću analizatora HygroPalm HP23-AW-A opremljenim HC2-AW sondom (Rotronic AG, Švicarska).

Udjeli suhe tvari, mliječne masti, bezmasne suhe tvari, proteina i laktoze u mlijeku za sirenje i sirutci su određeni spektrofotometrijskom metodom pomoću uređaja MilkoScan FT 120 (FOSS, Danska) (HRN ISO 9622:2001).

Pomoću vrijednosti udjela masti i proteina u mlijeku za sirenje i siru dobivenih kemijskom analizom izračunate su vrijednosti iskoristivosti masti i proteina u siru prema sljedećim formulama (Kalit i sur., 2021.):

$$\text{Iskoristivost masti} = \frac{\text{mast u siru (\%)} * \text{masa sira (kg)}}{\text{mast u mlijeku (\%)} * \text{masa mlijeka (kg)}}$$

$$\text{Iskoristivost proteina} = \frac{\text{proteini u siru (\%)} * \text{masa sira (kg)}}{\text{proteini u mlijeku (\%)} * \text{masa mlijeka (kg)}}$$

3.3. Izračun randmana sira

Mlijeku je prije sirenja utvrđena masa, a nakon provedene proizvodnje utvrđena je i masa sira na osnovu čega je određen randman. Pomoću ovih dviju vrijednosti izračunata je vrijednost stvarnog randmana sira prema formuli (Kalit i sur., 2021.):

$$\text{Stvarni randman} = \frac{\text{masa sira (kg)}}{\text{masa mlijeka za sirenje (kg)}} * 100$$

Naravnati randman na željeni udio vlage i soli u siru je izračunat prema sljedećoj formuli (Kalit i sur., 2021.):

$$\text{Naravnati randman} = \frac{\text{Stvarni randman} * \{100 - [\text{vlaga u siru (\%)} + \text{sol u siru (\%)}]\}}{100 - [\text{željena vlaga u siru (\%)} + \text{željena sol u siru (\%)}]}$$

3.4. Analiza reoloških svojstava sira

Analiza reoloških svojstava sira škripavca je provedena na Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu.

Za mjerenje ovih svojstava je korišten teksturni analizator (TA Plus Lloyd Instruments, UK) s mjernom stanicom od 500N (model XLC-500-AI). Iz svakog proizvedenog sira su izuzeta dva uzorka za analizu od kojih je jedan izdvojen kvadratnom, a drugi cilindričnom sondom kroz cijelu dubinu sira. Za analizu teksturnih karakteristika uzoraka korištena je kompresijska ploča promjera 50 mm. Prilikom analiziranja uzoraka korišteni su sljedeći parametri rada teksturnog analizatora: predtestna sila okidača – 0,05 N, kompresija uzorka – 70% od njegove početne visine, brzina kretanja i povratka kompresijske ploče u prvom i drugom ciklusu kompresije – 50 mm/min. Pritom su od reoloških karakteristika sira određeni čvrstoća u prvom i drugom ciklusu kompresije, elastičnost, lomljivost, deformacija u točki loma, adhezivnost i kohezivnost te rezivost.

3.5. Analiza senzorskih svojstava sira

Kako bi se utvrdio utjecaj načina soljenja na senzorske karakteristike sira škripavca provedena je analiza senzorskih svojstava koja je provedena u senzorskom laboratoriju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Ocjenjivački panel se sastojao od osam stručnih ocjenjivača educiranih za senzorsko ocjenjivanje mlijeka i mliječnih proizvoda.

Senzorsko ocjenjivanje je provedeno standardnom metodom senzorskog ocjenjivanja mlijeka i mliječnih proizvoda (HRN ISO 22935-3:2009) pri čemu je proizvodu moguće dodijeliti ukupno 20 bodova, a ukupna ocjena uključuje ocjene za izgled (2 boda), boju (1 bod), strukturu (2 boda), presjek (3 boda), miris (2 boda), okus sira (10 bodova). Ukoliko određeno svojstvo proizvoda odstupa od propisanih vrijednosti maksimalna ocjena za to svojstvo je umanjena za po 0,25 boda ovisno o intenzitetu pogreške. Prilikom senzorskog ocjenjivanja svakom je uzorku proizvoda bila dodijeljena šifra kako bi identitet uzorka ocjenjivačima bio nepoznat.

Osim standardne metode senzorskog ocjenjivanja mlijeka i mliječnih proizvoda provedeno je i ocjenjivanje sireva hedonističkom metodom. Pritom je osam članova ocjenjivačkog panela ocijenilo prihvatljivost svojstava sira na skali od 1 (jako loše) do 9 (jako dobro) uključujući boju sira, miris, okus, škripavost i ukupnu prihvatljivost.

3.6. Statistička obrada podataka

Za utvrđivanje utjecaja načina soljenja na fizikalno-kemijska, reološka i senzorska svojstva te randman sira škripavca provedena je jednostruka analiza varijance (ANOVA) pri čemu su nezavisne varijable kojima se formiraju grupe bile soljenje u sirno zrno i soljenje u mlijeko za sirenje, a zavisne varijable parametri kemijskog sastava, fizikalnih svojstava, randmana, reoloških i senzorskih svojstava sira. Pritom je primijenjen sljedeći modela:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$$

y_{ij} - j -to opažanje svojstva mlijeka u i grupi

μ - ukupan prosjek

τ - fiksni utjecaj grupe i (način soljenja)

ε – greška modela

Za statističku obradu podataka je korišten statistički program SAS 9.4 (2015) uz primjenu PROC GLM procedure i Tukey HSD testa. Statistička značajnost različitosti između srednjih vrijednosti grupa je utvrđena ukoliko je $p \leq 0,05$.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizikalno-kemijska svojstva mlijeka i sira

Prema specifikaciji proizvoda "Lički škripavac" mlijeko za sirenje mora sadržavati minimalno 3,5 % mliječne masti i minimalno 3,2 % proteina kako bi se proizveo sir željenih karakteristika (Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac", 2020). Mlijeko korišteno u ovom istraživanju za proizvodnju sira škripavca je imalo potreban udio mliječne masti ($4,02 \pm 0,218$ %) i proteina ($3,51 \pm 0,036$ %). Početna pH vrijednost mlijeka je varirala od 6,61 – 6,71.

Mlijeko za sirenje korišteno za prvu i drugu grupu sireva je bilo jednakog kemijskog sastava čime se otklanja utjecaj kemijskog sastava mlijeka na razlike srednjih vrijednosti grupa. Tablica 4.1.1. prikazuje kemijski sastav i fizikalna svojstva mlijeka za sirenje korištenog u ovom istraživanju.

Tablica 4.1.1. Kemijsko-fizikalni sastav mlijeka za sirenje

| <i>Parametar</i> | <i>min.</i> | <i>max.</i> | <i>prosjek</i> | <i>SD*</i> | <i>SG**</i> |
|--------------------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| <i>Suha tvar (%)</i> | 12,38 | 13,54 | 13,09 | $\pm 0,344$ | 0,109 |
| <i>Suha tvar bez masti (%)</i> | 8,73 | 9,31 | 9,07 | $\pm 0,147$ | 0,046 |
| <i>Mliječna mast (%)</i> | 3,65 | 4,23 | 4,02 | $\pm 0,218$ | 0,069 |
| <i>Protein (%)</i> | 3,46 | 3,55 | 3,51 | $\pm 0,036$ | 0,011 |
| <i>Laktoza (%)</i> | 4,59 | 4,64 | 4,62 | $\pm 0,014$ | 0,004 |
| <i>pH</i> | 6,61 | 6,71 | 6,65 | $\pm 0,037$ | 0,012 |

*standardna devijacija

**standardna greška

U tablici 4.1.2. su prikazane aritmetičke srednje vrijednosti kemijskog sastava i fizikalnih svojstava sira škripavca proizvedenog soljenjem mlijeka za sirenje i sirnog zrna te standardne devijacije, odnosno prosječna odstupanja od srednjih vrijednosti za ta svojstva unutar pojedine grupe.

Tablica 4.1.2. Prosječne vrijednosti fizikalno-kemijskog sastava sira škripavca soljenog u mlijeko i u sirno zrno

| Parametar | Soljenje mlijeka | | Soljenje sirnog zrna | | p vrijednost |
|-------------------|------------------|---------|----------------------|---------|--------------|
| | \bar{y}^* | SD** | \bar{y} | SD | |
| Suha tvar (%) | 46,05 | ± 1,075 | 47,17 | ± 1,234 | 0,0457 |
| Mliječna mast (%) | 24,80 | ± 1,135 | 25,78 | ± 1,502 | 0,1189 |
| Protein (%) | 17,46 | ± 0,642 | 18,56 | ± 0,810 | 0,0042 |
| Sol (%) | 0,69 | ± 0,049 | 0,80 | ± 0,172 | 0,0719 |
| pH | 6,53 | ± 0,070 | 6,43 | ± 0,082 | 0,0099 |
| a_w *** | 0,97 | ± 0,004 | 0,97 | ± 0,005 | 0,9601 |

*aritmetička srednja vrijednost

**standardna devijacija

***aktivitet vode

Prilikom primjene dvaju različitih načina soljenja sira škripavca uočena je statistički značajna razlika ($p < 0,05$) srednjih vrijednosti udjela suhe tvari i proteina te pH vrijednosti sira. Udio suhe tvari u siru proizvedenom suhim soljenjem sirnog zrna iznosio je $47,17 \pm 1,234$ %, dok je udio suhe tvari u siru proizvedenom soljenjem mlijeka iznosio $46,05 \pm 1,075$ %. Dodatak soli u mlijeko prije koagulacije je uvjetovalo zadržavanje veće količine vode u siru što je u skladu s navodima Abd El-Gawad i Ahmed (2011.) i rezultatima istraživanja Shendy i sur. (2012.) koji su utvrdili da je ukupna količina sirutke za sir proizveden bez dodatka soli u mlijeko za sirenje iznosila 15 ml, a količina otpuštene sirutke iz sira s dodatkom soli u mlijeko iznosila 11,6 ml.

Prosječan udio proteina u siru soljenom u sirno zrno iznosio je $18,56 \pm 0,810$ %, a u siru soljenom u mlijeko $17,46 \pm 0,642$ %. Time je utvrđena statistički značajno ($p < 0,01$) manja količina proteina u sirevima soljenim prije koagulacije. U skladu s tim sirutka dobivena iz sira soljenog u mlijeko je sadržavala $1,01 \pm 0,019$ % proteina s $0,1 \pm 0,045$ % kazeina dok je sirutka od sira soljenog u sirno zrno sadržavala $0,94 \pm 0,022$ % proteina s $0,09 \pm 0,028$ % kazeina ($p < 0,0001$; $p < 0,01$). El-Sissi i Shendy (2001.) navode kako povećanje udjela soli dodane u mlijeko za sirenje smanjuje ukupnu količinu dušika u proizvedenom siru. Iako je u siru soljenom dodatkom soli u mlijeko za sirenje zamijećena nešto manja količina mliječne masti i soli ove razlike nisu bile statistički značajne ($p > 0,05$). Slične rezultate smanjenja sadržaja suhe tvari, masti i proteina dodatkom soli u mlijeko prije koagulacije je dobio i Erdem (2005.).

Osim sadržaja masti i proteina utvrđena je i njihova iskoristivost izračunom na osnovu njihovih udjela u mlijeku i siru. Prosječna iskoristivost mliječne masti u siru soljenom u sirno zrno je iznosila $93,730 \pm 4,243 \%$, a u siru soljenom u mlijeko $98,393 \pm 4,067 \%$. Time je utvrđena statistički značajna ($p < 0,05$) razlika srednjih vrijednosti iskoristivosti masti u proizvodnji sira škripavca različitim načinima soljenja, pri čemu je učinkovitost prelaska masti u sir znatno viša u slučaju soljenja mlijeka za sirenje. Prosječna vrijednosti iskoristivosti proteina u siru soljenom u sirno zrno bila je $78,094 \pm 4,268 \%$, a sira soljenog u mlijeko $79,286 \pm 3,558 \%$. Prema tome, nije utvrđena statistički značajna ($p > 0,05$) razlika učinkovitosti prijelaza proteina iz mlijeka u sir primjenom ova dva načina soljenja. Slično Mehaia (1993.) navodi značajno bolju iskoristivost mliječne masti i proteina u siru tipa Domiati povezanu s povećanjem količine soli dodane u mlijeko prije sirenja.

Prosječna pH vrijednost sira škripavca proizvedenog soljenjem sirnog zrna je iznosila $6,43 \pm 0,082$ dok je prosječna pH vrijednost sira soljenog u mlijeko bila $6,53 \pm 0,070$ što je značajno ($p < 0,001$) viša vrijednost. Viša pH vrijednost sira kojem je sol dodana u mlijeko prije koagulacije je vjerojatno rezultat inhibitornog djelovanja soli na aktivnost nestarterskih bakterija mliječne kiseline s obzirom da su sirevi u pokusnim uvjetima proizvedeni od sirovog mlijeka bez primjene mljekarske kulture. U svojim su istraživanjima Tratnik i sur. (2000.) te El-Sissi i Shendy (2001.) također utvrdili inhibitorni učinak soli na bakterije mliječne kiseline, te navode kako povećanje udjela soli dodane u mlijeko za sirenje dovodi do povećanja pH vrijednosti proizvedenog sira. Međutim, Abd El-Salam i Alichanidis (2004.) navode suprotnu kiselo-baznu reakciju mlijeka na dodatak soli, odnosno smanjenje pH vrijednosti mlijeka kao rezultat dodatka soli. Takvo smanjenje pH vrijednosti mlijeka je u ovom slučaju spriječeno neposrednim dodatkom sirila nakon soljenja mlijeka. Srednje vrijednosti aktiviteta vode u obje grupe različito soljenih sireva nisu bile statistički značajno različite ($p > 0,05$).

4.2. Randman sira

Randman je količina sira (kg) koju je moguće proizvesti iz 100 kg mlijeka, a između ostalog ovisi o udjelu suhe tvari u mlijeku, količini i cjelovitosti kazeina, odnosu kazeina i mliječne masti i stupnju sinereze (Havranek i sur., 2014.). Tablica 4.2.1. prikazuje izračunate

vrijednosti stvarnog i naravnatog randmana za sireve soljene dodatkom soli u sirno zrno i mlijeko za sirenje te njihove prosječne vrijednosti i odstupanja od prosjeka.

Tablica 4.2.1. Stvarni i naravnati randmani sira škripavca proizvedenog soljenjem mlijeka za sirenje i sirnog zrna

| <i>Parametar</i> | <i>Soljenje mlijeka</i> | | <i>Soljenje sirnog zrna</i> | | <i>p vrijednost</i> |
|-----------------------------------|-------------------------|---------|-----------------------------|---------|---------------------|
| | \bar{y}^* | SD** | \bar{y} | SD | |
| <i>Stvarni randman</i> | 15,76 | ± 0,381 | 14,61 | ± 0,209 | < 0,0001 |
| <i>Naravnati randman</i> | 15,72 | ± 0,631 | 14,91 | ± 0,541 | 0,006 |
| <i>Iskoristivost masti (%)</i> | 98,39 | ± 4,067 | 93,73 | ± 4,243 | 0,0219 |
| <i>Iskoristivost proteina (%)</i> | 79,29 | ± 3,558 | 78,09 | ± 4,268 | 0,5065 |

* aritmetička srednja vrijednost

** standardna devijacija

Izračunavanjem randmana na osnovu mase mlijeka, mase sira te željenih udjela soli i vlage u siru utvrđeni su statistički značajno ($p < 0,0001$; $p = 0,006$) veći prosječni stvarni i naravnati randmani sireva soljenih u mlijeko u odnosu na sireve soljene u sirno zrno. Ovi su rezultati u skladu s prijašnjim navodima (Guinee i Fox, 2017.; Abd El-Gawadi i Ahmed, 2011.; Drgalić i sur., 2002.). Veći stvarni randman sireva soljenih dodatkom soli u mlijeko za sirenje je rezultat manjeg intenziteta sinereze, odnosno zadržavanja veće količine vlage u siru zbog povećanja hidratacijskog kapaciteta kazeinskih micela.

4.3. Reološka svojstva sira

U tablici 4.3.1. su prikazane srednje vrijednosti reoloških svojstava sira škripavca proizvedenog različitim načinima soljenja te prosječna odstupanja tih vrijednosti od prosjeka.

Čvrstoća sira pri prvom ciklusu kompresije je iznosila $24,57 \pm 3,09$ N za sir soljen u sirno zrno i $24,20 \pm 5,42$ N za sir soljen u mlijeko, dok je čvrstoća pri drugom ciklusu kompresije iznosila $10,14 \pm 1,99$ N, odnosno $8,49 \pm 1,42$ N. Iako nije postojala statistički značajna razlika ($p > 0,85$) između prosječnih vrijednosti čvrstoće sira u prvom ciklusu kompresije utvrđena je značajno ($p < 0,05$) veća čvrstoća sira soljenog u sirno zrno u drugom

ciklusu kompresije. Ovi su rezultati u skladu s rezultatima istraživanja Tratnik i sur. (2000.) te Erdem (2005.). Veća čvrstoća sira soljenog u sirno zrno može biti objašnjena manjim udjelom vode te nižom pH vrijednosti u odnosu na sir soljen u mlijeko. Kako navode Gunasekaran i Ak (2002.) čvrstoća sira uvelike ovisi o sadržaju vlage i pH vrijednosti sira. Dodatak soli u mlijeko za sirenje uzrokovalo je zadržavanje više pH vrijednost sira škripavca što posljedično povećava hidratacijski kapacitet kazeinskih micela, smanjuje količinu koloidnog kalcija otpuštenog u serum fazu i povećava razinu vezanja Na^+ na kazeinsku micelu zbog čega nastaje slabija proteinska mreža i sir manje čvrstoće (Guinee i Fox, 2017.; Abd El-Salam i Alichanidis, 2004.). Srednje vrijednosti kohezivnosti, lomljivosti i gumenosti sireva soljenih u mlijeko su bile nešto niže u odnosu na sir škripavac soljen u zrno, ali te razlike nisu bile statistički značajne ($p > 0,05$). Iako se svojstvo gumenosti sira škripavca nije statistički značajno razlikovalo ipak se uočava trend smanjenja gumenosti ($p = 0,24$) primjenom metode soljenja mlijeka ($4,81 \pm 0,86 \text{ N}$) u odnosu na soljenje sirnog zrna ($5,51 \pm 1,61 \text{ N}$) što se može povezati i s većom prosječnom ocjenom za škripavost kod sira soljenog u sirno zrno.

Provedenim testom lomljivosti zamijećene su značajne razlike kod ove dvije grupe sireva. Prosječan pritisak i opterećenost sira u trenutku loma su iznosili $101,38 \pm 13,59 \text{ kPa}$, odnosno $20,38 \pm 2,73 \text{ N}$ za sireve soljene u sirno zrno te $85,99 \pm 13,33 \text{ kPa}$, odnosno $17,27 \pm 2,68 \text{ N}$ za sireve soljene u mlijeko (Tablica 4.3.1.). Time su utvrđeni značajno ($p < 0,05$) manji pritisak i opterećenost potrebni za lomljenje sira proizvedenog dodatkom soli u mlijeko u odnosu na sir proizveden dodatkom soli u sirno zrno. Kao i smanjena čvrstoća sira to je uzrokovano zadržavanjem veće količine vode i stvaranjem slabije proteinske mreže. Uočava se i značajno ($p < 0,05$) veća deformiranost prilikom loma kod sira soljenog u mlijeko ($63,46 \pm 2,19 \%$) u odnosu na sir soljen u sirno zrno ($61,17 \pm 2,16 \%$) te veća ($p < 0,05$) elastičnost sira soljenog u mlijeko ($15,86 \pm 0,55 \text{ mm}$) nego u sirno zrno ($15,29 \pm 0,54 \text{ mm}$).

Testom rezivosti nisu utvrđene statistički značajne ($p > 0,1$) razlike srednjih vrijednosti rezivosti sireva u ove dvije grupe.

Tablica 4.3.1. Prosječne vrijednosti reoloških svojstava sira škripavca proizvedenog soljenjem u mlijeko i sirno zrno

| Parametar | Soljenje mlijeka | | Soljenje sirnog zrna | | p vrijednost |
|---------------------------------|------------------|---------|----------------------|---------|--------------|
| | \bar{y}^* | SD** | \bar{y} | SD | |
| Test rezivosti | | | | | |
| Rezivost (Nmm) | 93,21 | ± 9,72 | 88,58 | ± 3,78 | 0,1773 |
| Test lomljivosti | | | | | |
| Opterećenost pri lomu (N) | 17,29 | ± 2,68 | 20,38 | ± 2,73 | 0,0198 |
| Pritisak pri lomu (kPa) | 85,99 | ± 13,33 | 101,38 | ± 13,59 | 0,0198 |
| Deformacija u točki loma (%) | 63,46 | ± 2,19 | 61,17 | ± 2,16 | 0,03 |
| Elastičnost (mm) | 15,86 | ± 0,55 | 15,29 | ± 0,54 | 0,0303 |
| Teksturalni profil | | | | | |
| Čvrstoća 1 ^a (N) | 24,20 | ± 5,42 | 24,57 | ± 3,09 | 0,8502 |
| Čvrstoća 2 ^b (N) | 8,49 | ± 1,42 | 10,14 | ± 1,99 | 0,047 |
| Lomljivost (N) | 21,35 | ± 4,75 | 21,65 | ± 2,65 | 0,864 |
| Kohezivnost (J/m ²) | 0,19 | ± 0,06 | 0,20 | ± 0,03 | 0,4366 |
| Gumenost (N) | 4,81 | ± 0,86 | 5,51 | ± 1,61 | 0,2424 |

* aritmetička srednja vrijednost

** standardna devijacija

a – čvrstoća u prvom ciklusu kompresije

b – čvrstoća u drugom ciklusu kompresije

4.4. Senzorska svojstva sira

Tablica 4.4.1. prikazuje minimalne i maksimalne ocjene sireva u obje grupe te prosječne ocjene za svojstva izgleda, boje, strukture, presjeka, mirisa i okusa te ukupne ocjene dodijeljenih prema standardnoj metodi za ocjenjivanje sireva. Senzorskim ocjenjivanjem sireva proizvedenih soljenjem sirnog zrna ili mlijeka za sirenje nije utvrđena statistički

značajna razlika prosječne ocjene niti za jedno svojstvo osim vanjskog izgleda. Prosjeci ocjena sireva soljenih u mlijeko su bili nešto niži s većim koeficijentima varijabilnosti u odnosu na sireve soljene u sirno zrno.

Prosječna ocjena vanjskog izgleda sira škripavca soljenog u mlijeko je bila 1,88, a koeficijent varijabilnosti 0,139 dok je za sir soljen u sirno zrno prosječna ocjena bila 1,98 s koeficijentom varijabilnosti 0,046. Prema tome vanjski izgled sireva soljenih u mlijeko je u prosjeku ocjenjen značajno nižom ocjenom u odnosu na sir škripavac soljen u sirno zrno ($p < 0,05$). Boja sira je u oba slučaja ocjenjena maksimalnom ocjenom 1 bez primijećenih grešaka. Prosječne ocjene za strukturu, presjek i miris sireva soljenih u mlijeko su bile redom 1,91; 2,85; 1,80 (koeficijenti varijabilnosti 0,041; 0,112; 0,091), a za sireve soljene u sirno zrno redom 1,91; 2,91; 1,833 (koeficijenti varijabilnosti 0,103; 0,058; 0,125) bez statistički značajnih razlika ($p > 0,9$; $p > 0,2$; $p > 0,7$).

Prosječna ocjena za okus sira soljenog u mlijeko je iznosila 9,51 s koeficijentom varijabilnosti 0,049 dok je za sir soljen u sirno zrno ona bila 9,71 s koeficijentom varijabilnosti 0,033. Nije uočena statistički značajna razlika u okusu različito soljenih sireva, ali je uočen trend ($p = 0,2$) boljeg okusa sira soljenog u zrno. Ova razlika se može povezati s time da je sir škripavac proizveden soljenjem u zrno imao značajno viši udio suhe tvari i nižu pH vrijednost (Tablica 4.1.1.).

Tablica 4.4.1. Senzorske ocjene sira škripavca soljenog u mlijeko i sirno zrno (po metodi HRN ISO 22935-3 (2009))

| <i>Parametar</i> | <i>Soljenje mlijeka</i> | | | <i>Soljenje sirnog zrna</i> | | | <i>p vrijednost</i> |
|------------------|-------------------------|----------------|---------|-----------------------------|----------------|---------|---------------------|
| | Raspon | Prosjeak ± SD* | Medijan | Raspon | Prosjeak ± SD* | Medijan | |
| <i>Izgled</i> | 1-2 | 1,88 ± 0,26 | 2 | 1,5-2 | 1,98 ± 0,09 | 2 | 0,0431 |
| <i>Boja</i> | 0,75-1 | 0,99 ± 0,04 | 1 | 1 | 1 ± 0 | 1 | 0,3466 |
| <i>Struktura</i> | 1-2 | 1,91 ± 0,21 | 2 | 1,5-2 | 1,91 ± 0,2 | 2 | 0,9771 |
| <i>Presjek</i> | 2-3 | 2,85 ± 0,26 | 3 | 2,5-3 | 2,91 ± 0,17 | 3 | 0,2741 |
| <i>Miris</i> | 1-2 | 1,80 ± 0,28 | 2 | 1-2 | 1,83 ± 0,23 | 2 | 0,7225 |
| <i>Okus</i> | 8-10 | 9,51 ± 0,47 | 9,5 | 9-10 | 9,71 ± 0,32 | 9,75 | 0,2319 |
| <i>Ukupno</i> | 15,5-20 | 18,95 ± 1,1 | 19,25 | 18-20 | 19,35 ± 0,69 | 19,5 | 0,7955 |

*standardna devijacija

Osim ocjenjivanja metodom HRN ISO 22935-3 (2009) za ocjenjivanje sireva provedeno je i hedonističko ocjenjivanje sira škripavca. Niti za jedno ispitano svojstvo nisu utvrđene statistički značajne razlike prosječnih ocjena na skali od 1 do 9. Sirevi soljeni dodatkom soli u mlijeko za sirenje su ocjenjeni prosječnim ocjenama za boju 8,83; miris 8,19; okus 8,03 i škripavost 8,60 dok su prosječne ocjene za sireve soljene dodatkom soli u sirno zrno iznosile redom 8,84; 8,54; 8,46; 8,62 (Tablica 4.4.2.).

Kao najvažnije svojstvo sira škripavca se izdvaja škripavost tijekom konzumacije. Iako je škripavost sira soljenog u mlijeko ocjenjena nešto nižom prosječnom ocjenom ($8,56 \pm 0,73$) u odnosu na sir soljen u sirno zrno ($8,62 \pm 0,79$) ova razlika je neznatna i nije statistički značajna. Povezano s time sirevi soljeni na ova dva načina su bili vrlo slični u pogledu strukture sira.

Medijan ocjena sireva soljenih u sirno zrno je za sva svojstva bio 9, dok je za miris i boju sireva soljenih u mlijeko bio 8. Ukupna ocjena prihvatljivosti sireva soljenih u mlijeko je bila nešto niža (8,38) u odnosu na prosječnu ukupnu ocjenu sireva soljenih u sirno zrno (8,65).

Tablica 4.4.2. Senzorske ocjene sira škripavca soljenog u mlijeko i sirno zrno (Hedonistička skala)

| <i>Parametar</i> | <i>Soljenje mlijeka</i> | | | <i>Soljenje sirnog zrna</i> | | | <i>p vrijednost</i> |
|-------------------|-------------------------|--------------------|---------|-----------------------------|-------------------|---------|---------------------|
| | Raspon | Prosjeak \pm SD* | Medijan | Raspon | Prosjeak \pm SD | Medijan | |
| <i>Boja</i> | 8-9 | $8,84 \pm 0,37$ | 9 | 8-9 | $8,84 \pm 0,37$ | 9 | 0,8896 |
| <i>Miris</i> | 6-9 | $8,19 \pm 0,88$ | 8 | 8-9 | $8,54 \pm 0,51$ | 9 | 0,2249 |
| <i>Okus</i> | 4-9 | $8,03 \pm 1,16$ | 8 | 7-9 | $8,46 \pm 0,65$ | 9 | 0,3391 |
| <i>Škripavost</i> | 6-9 | $8,56 \pm 0,73$ | 9 | 5-9 | $8,62 \pm 0,79$ | 9 | 0,9230 |
| <i>Ukupno</i> | 7-9 | $8,38 \pm 0,72$ | 9 | 8-9 | $8,65 \pm 0,48$ | 9 | 0,3606 |

* standardna devijacija

5. ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem su utvrđene značajne razlike kemijskog sastava, fizikalnih i reoloških svojstava te ostvarenog randmana u proizvodnji sira škripavca korištenjem različitih metoda soljenja. Osim za svojstvo izgleda, senzorskim ocjenjivanjem sireva nisu utvrđene značajne razlike organoleptičkih svojstava ovih sireva iako su sirevi soljeni u mlijeko u prosjeku ocjenjeni nešto nižim ocjenama za sva svojstva.

Sir proizveden dodatkom soli u mlijeko za sirenje je u prosjeku sadržavao veći udio vode te manje proteina i mliječne masti. Dodatak soli u mlijeko prije sirenja je uvjetovao zadržavanje više pH vrijednosti sirnog gruša te povećanje hidratacijskog kapaciteta kazeinskih micela zbog čega je sinereza otežana. Povezano sa većim zadržavanjem veće količine vode proizvodnjom sireva soljenjem u mlijeko za sirenje je ostvaren veći stvarni i naravnati randman. Međutim, povećanje hidratacije kazeinskih micela je uzrokovalo slabiju povezanost kazeinskog matriksa, odnosno stvaranje slabije proteinske mreže s nižim reološkim svojstvima za vrijednosti čvrstoće, ali višim vrijednostima za elastičnost i deformaciju. Gumenost kao svojstvo povezano s karakterističnom škripavosti sira je bila nešto manja u sireva soljenih u mlijeko no ta razlika nije bila statistički čime je moguće zaključiti da način soljenja u mlijeko i zrno nije imao utjecaja na svojstvo škripavosti sira, a što je potvrđeno i senzorskom ocjenom za svojstvo strukture koja je bila identična za obje istražene skupine sireva. Provedenim standardnim i hedonističkim analizama senzorskih svojstava sireva soljenih u mlijeko i sirno zrno nisu utvrđene značajne razlike prosječnih ocjena za sireve s različitim načinima soljenja s izuzetkom prosječne ocjene za vanjski izgled koja je bila nešto niža za sireve soljene u mlijeko. Konačno, iako nije utvrđena statistički značajna razlika, uočen je trend bolje osjene za svojstvo okusa za sir škripavac soljen u zrno. Sukladno svemu gore navedenom, može se zaključiti da su oba načina soljenja sira prikladna za proizvodnju sira škripavca, ali uz određene prednosti i nedostatke ovisno o načinu soljenja.

6. LITERATURA

1. Abd El-Gawad, M. A. M., Ahmed, N. S. (2011). Cheese yield as affected by some parameters-review. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*. 10(2): 131 – 153.
2. Abd El-Salam, M. H., Alichanidis, E. (2004). Cheese varieties ripened in brine. U: *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* (Ur. McSweeney, P., Fox, P., Cotter, P., Everett, D. W.). Elsevier Ltd. Cambridge. 227 – 249.
3. Arora, S., Khetra, Y. (2017). Buffalo milk cheese. U: *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* (Ur. McSweeney, P., Fox, P., Cotter, P., Everett, D. W.). Elsevier Ltd. Cambridge. 1093 – 1101.
4. Bansal, V., Mishra, S. K. (2020). Reduced-sodium cheeses: implications of reduced sodium chloride on cheese quality and safety. *Comprehensive reviews in food science and food safety*. 19(2): 733 – 758.
5. Bisig, W. (2017). The importance of salt in the manufacturing and ripening of cheese. IDF factsheet 001/2017-03.
6. Britannica (2023.) Salt. <https://www.britannica.com/science/salt> pristup: 26. 04. 2023.
7. DHMZ (1872-2021). Državni hidrometeorološki zavod, srednje mjesečne vrijednosti i ekstremi https://meteo.hr/klima.php?section=klima_podaci¶m=k1&Grad=gospic – pristup: 26.03.2023.
8. Drgalić, I., Tratnik, Lj., Božanić, R., Kozlek, D. (2002). Proizvodnja, prinos i svojstva sireva tipa Feta i Domiati od kozjeg mlijeka. *Mljekarstvo*. 52(2): 137 – 153.
9. Elgersma, A., Tamminga, S., Ellen, G. (2006). Modifying milk composition through forage. *Animal Feed Science and Technology*. 131(3-4): 207 – 225.
10. El-Sissi, M .G. M., Shendy, A. M. (2001). Acceleration of Domiati cheese ripening with cheese slurry as affected by different salt concentrations. *Journal of Food and Dairy Science*. 26(9): 5613 – 5623.
11. Erdem, Y. K. (2005). Effect of ultrafiltration, fat reduction and salting on textural properties of white brined cheese. *Journal of Food Engineering*. 71(4): 366 – 372.
12. Fox, P. F., Guinee, T. P., Cogan, T. M., McSweeney, P. L. H. (2016). Salting of cheese curd. U: *Fundamentals of cheese science*. Springer. New York. 251 – 277.
13. Fox, P. F., Uniacke-Lowe, T., McSweeney, P.L.H., O'Mahony, J.A. (2015). Milk Proteins. U: *Dairy Chemistry and Biochemistry*. Springer. Cambridge. 145 – 239.

14. Guinee, T. P. (2004). Salting and the role of salt in cheese. *International Journal of Dairy Technology*. 57(2-3): 99 – 109.
15. Guinee, T. P., Fox, P. F. (2017). Salt in cheese: physical, chemical and biological aspects. U: *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* (Ur. McSweeney, P., Fox, P., Cotter, P., Everett, D. W.). Elsevier Ltd. Cambridge. 317 – 375.
16. Gunasekaran, S., Ak, M. M. (2002). Cheese Texture. U: *Cheese rheology and texture*. CRC Press. Boca Raton. 204 – 236.
17. HAPIH (2022). Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu, godišnje izvješće za 2021. godinu: Centar za stočarstvo – govedarstvo. 45 – 50.
18. Harvard (2023). Salt and sodium. <https://www.hsph.harvard.edu/nutritionsource/salt-and-sodium/> - pristup: 03.08.2023.
19. Havranek, J., Kalit, S., Antunac, N., Samaržija, D. (2014). Sirarstvo (Ur: Volarić, V., Bašić, Z.). Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb.
20. Hills, J. M., Wood, F. O., Ralston, R. H. (2023). Salt – sodium chloride. *Britannica*. <https://www.britannica.com/science/salt> - pristup: 26.04.2023.
21. HRN ISO 22935-3 (2009). Sir – Senzorska analiza. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
22. HRN ISO 3433 (2009). Sir - određivanje udjela masti - Van Gulikova metoda. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
23. HRN ISO 5534 (2008). Sir i topljeni sir - određivanje sadržaja suhe tvari. Hrvatskizavod za norme, Zagreb.
24. HRN ISO 5943 (2007). Sir i proizvodi od topljenog sira - Određivanje udjela klorida. Metoda potencimetrijske titracije. Hrvatski zavod za norme, Zagreb. 26 17.
25. HRN ISO 8968-1 (2014). Mlijeko - određivanje dušika 1. Dio: Kjeldahlovo načelo. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
26. HRN ISO 9622 (2001). Mlijeko - Određivanje udjela mliječne masti, bjelančevina, laktoze, suhe tvari i bezmasne suhe tvari – spektrofotometrijska metoda Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
27. Hrvatska enciklopedija mrežno izdanje – Lika <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=36503#top> – pristup: 26.03.2023.
28. Kalit, S., Rako, A., Salajpal, K., Tudor-Kalit, M. (2020). Utjecaj vremena čuvanja na teksturu i svojstvo škripavosti sira lički škripavac. U: 55. hrvatski i 15. međunarodni simpozij agronoma: Zbornik sažetaka (Ur. Mioč, B., Širić, I.). Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. Zagreb. 247.

29. Kalit, S., Tudor Kalit M., Dolenčić Špehar I., Salajpal K., Samaržija D., Anušić J., Rako A. (2021): The Influence of Milk Standardization on Chemical Composition, Fat and Protein Recovery, Yield and Sensory Properties of Croatian PGI Lički Škripavac Cheese. *Foods*, 10 (4), 690.
30. Kamleh, R., Olabi, A., Toufeili, I., Daroub, H., Younis, T., Ajib, R. (2014). The effect of partial substitution of NaCl with KCl on the physicochemical, microbiological and sensory properties of Akkawi cheese. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 95(9): 1940 – 1948.
31. LAG Lika (2021). „Lički škripavac“ – treći lički proizvod zaštićen na EU razini. <https://lag-lika.hr/licki-skripavac-treci-licki-proizvod-zasticen-na-eu-razini/> – pristup: 25.03.2023.
32. Legg, A. K., Carr, A. J., Bennett, R. J., Johnson, K. A. (2017). General aspects of cheese technology. U: *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* (Ur. McSweeney, P., Fox, P., Cotter, P., Everett, D. W.). Elsevier Ltd. Cambridge. 643 – 675.
33. Lewis, J. L. (2022a). Electrolyte balance – overview of electrolytes. MSD manual. <https://www.msmanuals.com/home/hormonal-and-metabolic-disorders/electrolyte-balance/overview-of-electrolytes> - pristup: 26.04.2023.
34. Lewis, J. L. (2022b). Electrolyte balance – overview of sodium's role in the body. MSD manual. <https://www.msmanuals.com/home/hormonal-and-metabolic-disorders/electrolyte-balance/overview-of-sodiums-role-in-the-body> - pristup: 26.04.2023.
35. Magdić, V., Kalit, S., Havranek, J. (2006). Sir škripavac – tehnologija i kvaliteta. *Stočarstvo*. 60(2): 121 – 124.
36. Mehaia, M. A. (1993). Fresh soft white cheese (Domiaty-type) from camel milk: composition, yield, and sensory evaluation. *Journal of Dairy Science*, 76(10): 2845 – 2855.
37. Mente, A., O'Donnell, M., Yusuf, S. (2021). Sodium intake and health: what should we recommend based on the current evidence? *Nutrients*. 13(9): 3232 – 3243.
38. Messerli, F. H., Hofstetter, L., Syriogiannouli, L., Rexhaj, E., Siontis, G. C. M., Seiler, C., Bangalore, S. (2020). Sodium intake, life expectancy, and all-cause mortality. *European Heart Journal*. 42(21): 2103 – 2112.
39. NN_38/2019 (2019). Pravilnik o zaštićenim oznakama izvornosti, zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalnim specijalitetima

poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda i neobaveznom izrazu kvalitete "planinski proizvod". Ministarstvo poljoprivrede.

40. Ong, L., Lawrence, R. C., Gilles, J., Creamer, L. K., Crow, V. L., Heap, H. A., Honore, C. G., Johnson, K. A., Samal, P. K., Powell, I. B., Gras, S. L. (2017). Cheddar cheese and related dry-salted cheese varieties. U: Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology (Ur. McSweeney, P., Fox, P., Cotter, P., Everett, D. W.). Elsevier Ltd. Cambridge. 829 – 863.
41. Rico, D. E., Harvatine, K. J. (2013). Induction of and recovery from milk fat depression occurs progressively in dairy cows switched between diets that differ in fiber and oil concentration. *Journal of Dairy Science*. 96(10): 6621 – 6630.
42. Robinson, R. K., Wilbey, R. A. Scott, R. (1998). Selected cheese recipes - Domiati. U: Cheesemaking practice (Ur: Scott, R.). Springer. Boston. 368 – 369.
43. Samaržija, D. (2021). Opća svojstva bakterija, kvasaca, plijesni i virusa s osnovama taksonomije – Čimbenici rasta bakterijske populacije i populacije gljivica. U: Mljekarska mikrobiologija. Hrvatska Mljekarska Udruga. Zagreb. 100 – 111.
44. Shendy, A., Omar, M. A., Rakha, M. E. (2012). Technological studies on soft cheese. *Journal of Food and Dairy Science*. 3(9): 517 – 528.
45. Thibaudeau, E., Roy, D., St-Gelais, D. (2015). Production of brine-salted mozzarella cheese with different ratios of NaCl/KCl. *International Dairy Journal*. 40(2): 54 – 61.
46. Tratnik, LJ., Božanić, R., Harjač, A., Kozlek, D. (2000). Optimiranje proizvodnje i kakvoće sireva u salamuri tipa Feta i Domiati. *Mljekarstvo*. 50(3): 227 – 238.
47. Udruga malih sirara Ličko-senjske županije "Lički škripavac" (2020). Lički škripavac: oznaka zemljopisnog podrijetla – specifikacija.
48. Uredba europske komisije, EU 2021/2270 (2021). Provedbena uredba komisije (EU) od 14. prosinca 2021. o upisu naziva u registar zaštićenih oznaka izvornosti i zaštićenih oznaka zemljopisnog podrijetla ("Lički škripavac" (ZOZP)). Europska Komisija.
49. WHO (2012). Guideline: Sodium intake for adults and children. WHO Press. Ženeva.
50. WHO (2023). Massive efforts needed to reduce salt intake and protect lives. <https://www.who.int/news/item/09-03-2023-massive-efforts-needed-to-reduce-salt-intake-and-protect-lives> - pristup: 01.04.2023.
51. Zdanovski, N. (1947). Preradba ovčjeg mlijeka u sir – Lički škripavac. U: Ovčje mljekarstvo. Poljoprivredni Nakladni Zavod. Zagreb. 98.