

Uloga sirutke u proizvodnji funkcionalne mlijecne hrane

Ljubica Tratnik

Autorski revijalni prikaz – Author's review

UDK: 637.344

Sažetak

Suvremeni način života nameće potrebu kreiranja mlijecnih proizvoda boljih funkcionalnih osobina u odnosu na tradicionalne. Sirutka sadržava najviše laktoze, proteine najveće biološke vrijednosti, bitne mineralne i imunoaktivne tvari te uglavnom vitamine B skupine. Može se koristiti za pripravu fermentiranih i probiotičkih napitaka, te za proizvodnju albuminskog sira. Primjena i usavršavanje postupaka tlačne membranske filtracije i demineralizacije omogućava ekonomičniju preradbu sirutke, koja je izvor vrijednih sastojaka namijenjenih za prehrambene svrhe.

Prikazati mogućnosti korištenja slatke sirutke, osobito koncentrata sirutinskih proteina, u proizvodnji funkcionalne mlijecne hrane od kravljeg ili kozjeg mlijeka – smisao je ovoga rada. Rad se bazira na prikazu objavljenih rezultata znanstvenih istraživanja koja su provedena u Laboratoriju za tehnologiju mlijeka i mlijecnih proizvoda, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu.

Ključne riječi: sirutka, napitci, laktosa, albuminski sir, koncentrati proteina sirutke, funkcionalni mlijeci proizvodi, kravljje ili kozje mlijeko.

Uvod

Razvoj tehnologije, opreme i znanstvenih istraživanja, te otkriće novih funkcionalnih sastojaka i nove znanstvene spoznaje, otvaraju mogućnosti proizvodnje mlijecne hrane koja će imati posebne fiziološke prednosti, ovisno o životnoj dobi ili zdravstvenom stanju organizma.

Uglavnom su to mlijeci proizvodi s manjim udjelom masti, a većim udjelom lakše probavljivih proteina, topljivih mineralnih tvari i dnevno potrebnih vitamina, tzv."light", odnosno "lagana" funkcionalna hrana. Treba spomenuti i proizvode s hidroliziranom laktozom ili proteinima za posebnu kategoriju potrošača koji pate od netolerancije laktoze ili proteina mlijeka (Tratnik i Božanić, 2000.).

Sve više se ističu brojne prednosti kozjeg mlijeka (Božanić i sur., 2002.b), probiotika i prebiotika (Božanić i Tratnik, 1999.; Tamime i sur., 2003.), te koncentrata sirutkih proteina (Tratnik, 1998.), osobito zbog utjecaja na bolju probavljivost i terapijske osobine proizvoda.

Činjenica, da proteini sirutke posjeduju izvrsna funkcionalna svojstva (topljivost, viskoznost, sposobnost emulgiranja, želiranja, apsorocije vode te inkorporacije zraka) omogućuje njihovo uklapanje u brojne mliječne proizvode, a ponajprije u svrhu povećanja biološke vrijednosti (Tratnik, 1998.).

Osim toga, proteini sirutke stimuliraju rast nekih bakterija mliječne kiseline što je posebno važno u primjeni probiotičkih kultura (Kršev i sur., 1994.a i b; Božanić, 2000.), koje se teže adaptiraju i sporije rastu u mlijeku, osobito bakterija *Bifidobacterium bifidum* (Kršev, 1989.).

Proteini sirutke koriste se također u pripravi zamjenica za mliječnu mast, što je velika prednost za proizvodnju "light" mliječnih i sirnih namaza, fermentiranih napitaka i raznih deserata (Tratnik i Božanić, 1996.b).

Zbog toga se sirutka najviše koristi za proizvodnju koncentrata proteina sirutke (KPS) te lakoze, koju posjeduje u najvećem udjelu.

Danas se primjenjuju uglavnom kombinacije različitih membranskih postupaka: ultrafiltracija (UF), dijafiltracija (DF), mikrofiltracija (MF), reverzna osmoza (RO), a često se uključuju i postupci demineralizacije: ionska izmjena (I.I.) ili elektrodijaliza (E.D.) u svrhu dobivanja tih koncentrata željenog sastava, ovisno o daljnjoj namjeni (Tratnik, 1998.).

Treba istaknuti da su koncentrati proteina sirutke, imunoaktivne tvari i lakoza neophodni u proizvodnji hrane za dojenčad (Tratnik, 1986.; 1989.).

Također treba naglasiti da primjena MF (1991.) u obradbi sirutke i mlijeka ima poseban značaj za mikrobiološku kvalitetu i trajnost funkcionalnih mliječnih proizvoda, osobito u proizvodnji dječje hrane (Borović, 1993.).

Naglim usavršavanjem membranske opreme i drugih postupaka separacije (APV/Systems, 2000.) otvaraju se nove i bolje mogućnosti iskorištenja sirutke.

Najstariji funkcionalni proizvod sirutke ipak je albuminski sir, od davnina proizvođen u domaćinstvima Dalmacije od ovčje sirutke pod nazivom "skuta" (Baković, 1959.).

Prednosti i nedostatci sirutke

Vrijednost sirutke kao napitka ističe još Hipokrat (460 god. p.n.e.) te ju preporuča u terapijama tuberkuloze, kožnih bolesti, žutice, probavnih smetnji i slično. Švicarska, Njemačka i Austrija u 18. i 19. stoljeću koriste sirutku u

terapijama oboljelih od diareje, dizenterije ili nekih trovanja. Tada se smatralo da sirutka posjeduje svojstva diuretika i djeluje okrepljujuće na organizam (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997.).

Sirutka je sporedni proizvod u tehnološkom procesu proizvodnje sira ili kazeina pa je vrlo promjenjivog sastava. Jedan primjer prosječnih udjela sastojaka sirutke, prikazuje Tablica 1.

U sirutku prelazi oko 50% od suhe tvari mlijeka: uglavnom laktosa i proteini sirutke u cijelosti, topljive mineralne tvari i vitamini B skupine, dok se vitamin C razgradi već tijekom proizvodnje sira.

Drži se da bi jedna litra sirutke mogla zadovoljiti dnevnu potrebu organizma za riboflavinom (vitamin B₂) od kojeg potječe žuto-zelena boja sirutke.

Udjel riboflavina u sirutki može biti veći nego u mlijeku, što je rezultat aktivnosti bakterija mliječne kiseline u proizvodnji sira, pa se sirutka može koristiti i za dobivanje koncentrata tog vitamina (Tratnik, 1998.).

Kobalamin (vitamin B₁₂) i folna kiselina nalaze se u vezanom obliku s proteinima sirutke, a riboflavin je i do 95% u slobodnom obliku.

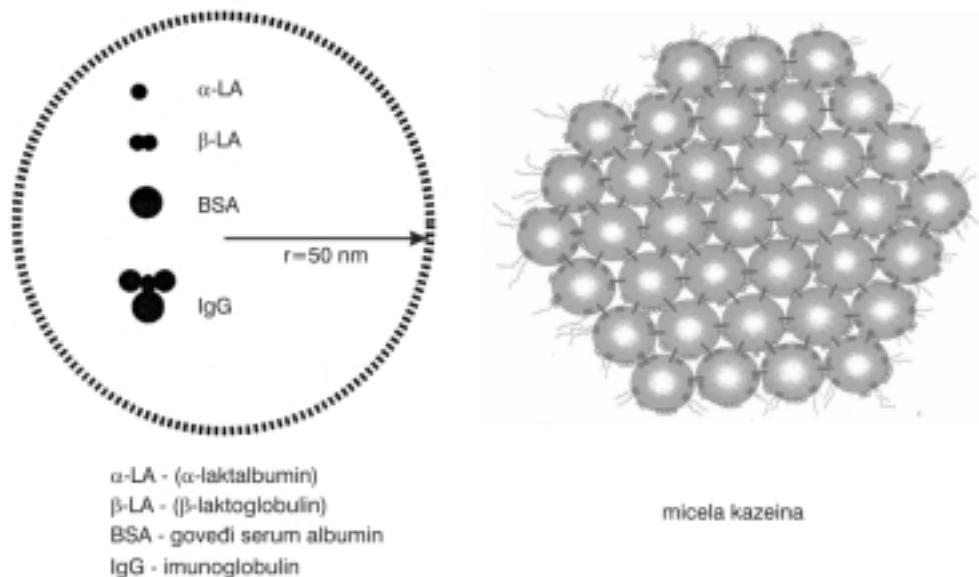
Po hranjivoj vrijednosti oko 3 kg sirutke je ekvivalentno 1 kg mlijeka (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997.).

Tablica 1: Sastojci suhe tvari i udjel proteina u sirutki (Tratnik, 1998.)

Table 1: Dry matter composition and protein content in whey (Tratnik, 1998)

Sastojci suhe tvari	(g/100 mL)	(%) od ukupnih	Proteini sirutke	(%) od ukupnih
laktosa	4,66	71,7	β-laktoglobulin	50
proteinii sirutke	0,91	14,0	α-laktalbumin	22
mineralne tvari	0,50	7,7	imunoglobulini	12
mliječna mast	0,37	5,7	proteoza-peptoni	10
ostalo	0,06	0,9	albumin krvnog seruma	5
Ukupno	6,50	100,0	ostalo	1

Proteini sirutke su puno manji od kazeina (Slika 1.) i jednostavnije su grade. Odlikuju se većim udjelom esencijalnih aminokiselina, te su lakše probavljivi.



Slika 1. Proteini sirutke u odnosu na promjer prosječne micele kazeina (De Wit, 1998.)

Figure 1. Whey proteins in comparison with an average micelle diameter of casein (De Wit, 1998.)

Biološka vrijednost proteina sirutke (100) bitno je veća od kazeina (77), te od drugih jestivih proteina, zahvaljujući najvrjednijem α -laktalbuminu (104), čiji je aminokiselinski sastav blizu biološkog optimuma (Renner, 1983.).

Za iskoristivost proteina u organizmu vrlo je bitan omjer aminokiselina **cistein/metionin**, koji je kod laktalbumina oko 10 puta veći nego kod kazeina (Tablica 2.). Upravo su zbog toga proteini sirutke neophodni u pripravi hrane za dojenčad jer cistein utječe na razvoj mozga i rastereće još nerazvijenu jetru dojenčeta. U jetri dojenčeta nedostaje enzim cistationaza potreban za pretvorbu metionina u cistein kao što se zbiva u organizmu odrasle osobe, koja konzumira kravljе mlijeko, jer su u odraslih ti enzimi aktivni (Tratnik, 1989.; 1998.).

Dnevna potreba organizma većine esencijalnih aminokiselina može se podmiriti konzumiranjem oko 1,5 L sirutke ili 0,5 L mlijeka (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997.) zbog razlike u količini proteina.

Tablica 2: Esencijalne aminokiseline (g/100g proteina) kazeina i laktalbumina (Tratnik, 1998.; Webb i sur., 1974.)

Table 2: Essential amino-acids (g/100g of proteins) of casein and lactalbumin (Tratnik 1998.; Webb et al., 1974)

Aminokiseline	Kazein	Laktalbumin	Aminokiseline	Kazein	Laktalbumin
Triptofan	1,3	2,2	Cistein	0,38	3,4
Treonin	4,3	5,2	Metionin	3,1	2,3
Izoleucin	6,6	6,2	Fenilalanin	5,4	4,4
Leucin	10,0	12,3	Tirozin	5,8	3,8
Lizin	8,0	9,1	Valin	7,4	5,7

Međutim, udjel slobodnih aminokiselina veći je u sirutki nego u mlijeku, ovisno o stupnju hidrolize kazeina tijekom proizvodnje sira. Stoga je u slatkoj sirutki udjel slobodnih aminokiselina otprilike 4 puta veći u odnosu na početno mlijeko, a u kiseloj sirutki čak za približno 10 puta (Tratnik, 1998.).

Ljekovita svojstva sirutke mogu se pripisati prisustvu imunoglobulina te **imunoaktivnom sustavu** enzima koji pružaju otpornost i štite organizam od štetnih bakterija, virusa i uzročnika zaraznih bolesti. Također, mogu reducirati ili inhibirati alergijske reakcije (Tratnik, 1986.).

Antibakterijsko djelovanje lizozima omogućuje svojstvo da se vezuje za stanicu bakterije i razara njenu membranu u prisustvu elektrolita. Posebno je djelotvoran na bakterije roda *Clostridium* i druge gram pozitivne bakterije, te na vrlo opasnu patogenu bakteriju *Listeria monocytogenes*. Osim toga, potpomaže aktivnost imunoglobulina IgA pa se lizozim smatra i zaštitnikom metaboličkih poremećaja. Laktoperoksidaza je glikoprotein za čiju je bakteriocidnost (najviše za *Escherichia coli* i *Salmonella* vrste) potrebna mala količina H₂O₂ i tiocijanat.

Laktoferin i transferin vežu čvrsto na sebe Fe i time ometaju rast bakterija kojima je on neophodan, osobito rast koliformnih (*E. coli* i *Enterobacter aerogenes*). Važni su i proteini što vezuju vitamine B₁₂ i folate, pa se smatraju bakteriostaticima probavnog sustava, a otporni su na proteolitičku aktivnost (Samson i sur., 1980.; Packard, 1982.; Carić, 1985.; Varnam i Sutherland, 1994.; Tratnik, 1989.).

Nažalost, bitni se imunoaktivni sustav na višoj toplinskoj obradi (85 °C/30' ili 95 °C/10') uglavnom potpuno denaturira i inaktivira (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997.). O tome treba voditi računa pri obradbi sirutke u

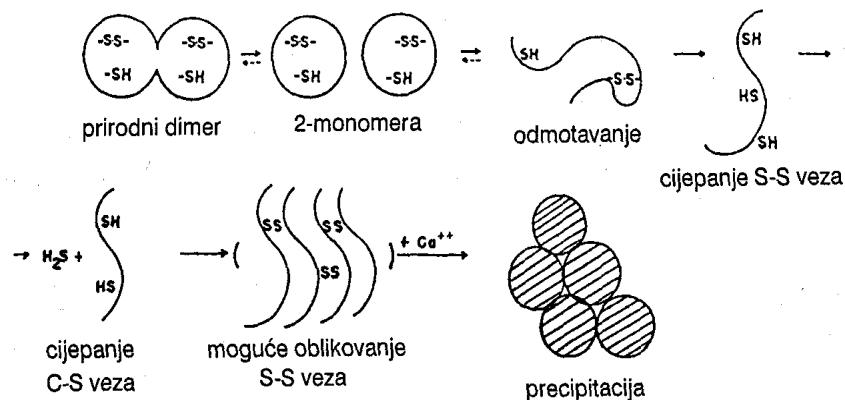
svrhu ljekovitog probiotičkog napitka (Drgalić i sur., 2003.), a posebno u proizvodnji koncentrata proteina sirutke koji se koriste pri modifikaciji mlijeka namijenjenog za prehranu dojenčadi (Tratnik, 1989.; 1992.).

Sirutka dobivena iz kolostruma hiperimuniziranih krava (cijepljenih patogenim vrstama *E. coli* za vrijeme 1. i 2. mjeseca trudnoće) koristi se za izolaciju imuno faktora. Dijafiltracijom dobiveni koncentrat proteina i antitijela mikrofiltrira se i suši zamrzavanjem (proizvod tvrtke Nestle, Švicarska) te upotrebljava u recepturama hrane za dojenčad (Tratnik, 1986.).

Jedna švedska mljekara dnevno prerađuje oko 50 000 L sirutke iz koje se dobiva oko 1 kg laktoperoksidaze i 1,3 kg lakoferina (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997.).

Međutim, **termolabilnost** proteina sirutke općenito je jedan od bitnih problema koji se javljaju pri toplinskoj obradbi sirutke, izuzev u proizvodnji albuminskog sira gdje se optimalno **grušanje** svih sirutkih proteina očekuje zagrijavanjem sirutke na temperaturi 90-95 °C/10-20 minuta (Tratnik, 1981.; 1982.; 1998.).

Utjecaj topline uglavnom se prikazuje na β -laktoglobulinu (Slika 2.) zbog najvećeg udjela u sirutki, a termolabilniji je od α -laktalbumina.



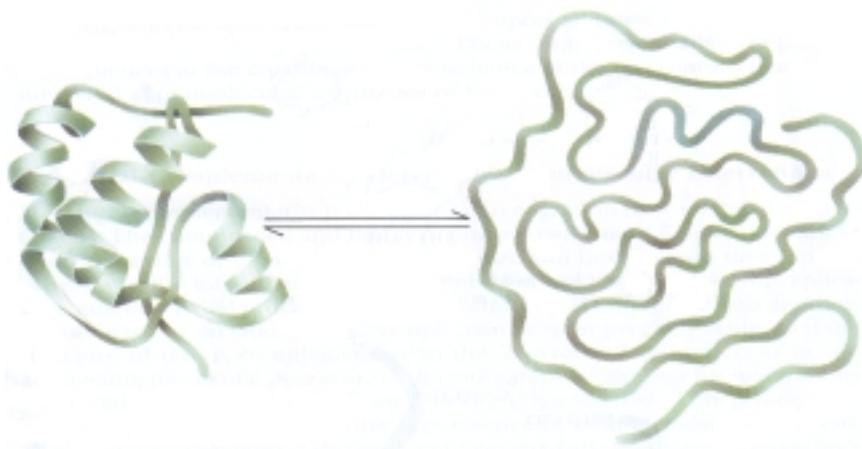
Slika 2: Prikaz utjecaja topline na β -laktoglobulin (Tratnik, 1998.; Harper, 1976.)

Figure 2: Effect of temperature on β -lactoglobulin (Tratnik, 1998.; Harper, 1976)

Djelomična **denaturacija** proteina sirutke koja se zbiva na nižim temperaturama (oko 70 °C) ili na višim u vrlo kratkom vremenu te uzrokuje samo odmotavanje molekule proteina (Slika 3.) bez agregiranja (Slika 2.), ipak neće oštetiti njihovu hranjivu vrijednost. Tada su proteini lakše dostupni djelovanju enzima probavnog sustava pa imaju i veću biološku vrijednost od nativnih (Porter, 1987.; Lewis, 1994.; Early, 1998.; Tratnik, 1998.).

Ustanovljeno je, da se toplinski denaturirani laktalbumini gotovo kvantitativno (100%) resorbiraju u organizmu (prevode u tjelesni protein) a kazein samo 75%. Međutim, stupanj i oblik promjene pojedinog proteina sirutke, te međusobne interakcije, ovise o njihovoj termostabilnosti (α -laktalbumin < β -laktoglobulin < albumin krvnog seruma < imunoglobilini), prisutnoj količini, pH-vrijednosti i uvjetima koji pospješuju destabilizaciju proteina (veći udjel Ca²⁺ iona, suhe tvari, ili soli) (Tratnik, 1998.).

Denaturacija nativne strukture proteina ipak najviše ovisi o temperaturi i trajanju toplinske obradbe, stoga može biti i reverzibilna (Slika 3.).



Slika 3: Denaturacija nativne strukture proteina (Tratnik, 1998.; Garrett i Grisham, 1995.)

Figure 3: Denaturation of native protein structure (Tratnik, 1998.; Garrett and Grisham, 1995)

Toplinska nestabilnost sirutkih proteina u odnosu na kazein pripisuje se odsustvu fosfora, malom udjelu prolina i većem udjelu cistina, cisteina i metionina (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997.)

Navodi se i prepostavka, da proteini sirutke posjeduju antikancerogenu aktivnost, možda zahvaljujući udjelu aminokiselina sa sumporom (McIntosh i sur., 1998.).

Laktoza je glavni sastojak u suhoj tvari sirutke (Tablica 1.) a ima višestruku ulogu. Lako je probavljiva čak i za dojenče, što dokazuje majčino mlijeko koje sadržava puno više laktoze (oko 6-7%) od kravljeg (oko 4,6-4,9%).

Ona potiče peristaltiku crijeva i tako potpomaže apsorpciju kalcija i fosfora, osigurava optimalnu razinu magnezija te probavu masti i ostalih hranjivih tvari u organizmu. Laktoza uspostavlja blago kiselu reakciju u crijevima pa ujedno sprječava rast i razmnožavanje štetnih bakterija, a ne sudjeluje u nastanku zubne plake. Laktoza se ne nagomilava u jetri te je pogodna i za dijabetičare.

Toplinska obradba sirutke može uzrokovati pretvorbu određenog udjela laktoze u laktulozu, koja se ubraja u promotore rasta bifidobakterija, što je samo dodatna prednost za potrošača.

Međutim, neke osobe ipak ne podnose laktozu zbog nedostatka enzima β -galaktozidaze (laktaze), koji obavlja početnu razgradnju laktoze na glukozu i galaktozu. Te osobe mogu konzumirati proizvode s laktozom tek nakon provedbe procesa hidrolize (Tratnik, 1998.).

Udjel mineralnih tvari sirutke vrlo je promjenjiv zbog bitno različitih biokemijskih procesa u tehnologiji proizvodnje sira. Sirutka je bogata topljivim mineralnim tvarima, osobito kisela i kazeinska sirutka. Uglavnom je razlika u količini kalcija i fosfora koji su većinom u obliku topljivog Ca-fosfata.

Nažalost, pri toplinskoj obradbi sirutke smanjuje se topljivost mineralnih tvari što umanjuje njihovu hranjivu vrijednost. Osim toga, veći udjel mineralnih tvari u suhoj tvari sirutke, kao i veći udjel vode u sirutki, glavni su razlozi tehnoloških problema pri preradbi sirutke, što smanjuje ekonomičnost proizvoda.

Također, veći udjel mineralnih tvari, osobito Ca-fosfata, može dovesti do pjeskovitosti ili grudičavosti te slano-trpkog okusa prehrabnenog proizvoda. U tom slučaju neophodna je provedba prethodne demineralizacije sirutke, ionskom izmjenom ili elektrodijalizom, ovisno o vrsti sirutkinog proizvoda i daljnoj primjeni.

Međutim, kisela sirutka sadržava puno više Ca-fosfata, laktata i mlijecne kiseline, glavnih uzročnika tehnoloških problema, pa se vrlo rijetko prerađuje u proizvode za prehrambene svrhe (Tratnik, 1998.).

Tablica 3: Sastav slatke sirutke prije i nakon demineralizacije (Tratnik i sur., 1988.)

Table 3: Composition of sweet whey, before and after demineralisation (Tratnik et al., 1988.)

Sirutka	Suha tvar (%)	Proteini (%)	Pepeo (%)	Kalcij (mg/100g)	Laktoza (%)	Mlijecna kiselina (%)
Slatka sirutka	5,40	0,76	0,45	43,35	4,10	0,11
Demineralizirana*	4,73	0,52	0,02	1,90	4,10	0,02

*Sirutka demineralizirana ionskim izmjjenjivačima

* Demineralised whey on ionic exchangers

Sirutka je također pogodna sredina za razmnožavanje mikroorganizama koji prežive tijekom proizvodnje sira i dospijevaju u sirutku. Slatka sirutka je lakše pokvarljiva, što također ovisi o pH-vrijednosti (Baković, 1972.).

Zbog termolabilnosti sirutkinih proteina preporuča se provedba niže temperature pasterizacije (najviše do 70 °C) pa se dovodi u pitanje **mikrobiološka kakvoća** i upotrebljivost sirutke kao hrane ili sirovine (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997.).

Možda je to i osnovni razlog što se još uvijek u većem dijelu svijeta oko 50% od postojeće sirutke koristi za stočnu hranu (Bird, 1996.).

Davno prije sirutku su uglavnom sušili ili bacali pa je i zagađivala vodotoke (Petričić, 1959.).

Međutim, uvođenje membranskih procesa koncentriranja (RO i UF) u mlijekarsku industriju (1971.) omogućuje ekonomičnije procese (Ryder, 1980.), te otvara nove mogućnosti iskorištenja sirutke u prehrambene svrhe.

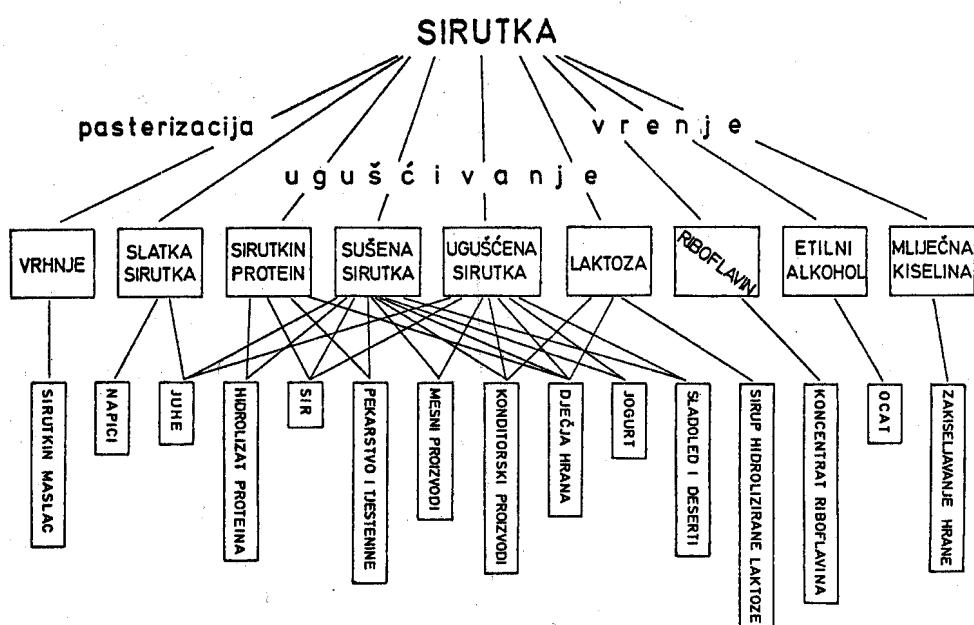
Uvođenje mikrofiltracije (1991.), što se navodi kao "hladna sterilizacija", možda ima najveći značaj upravo za obradbu sirutke, jer je MF djelotvoran postupak redukcije ne samo živih mikroorganizama nego i njihovih spora.

Borović i Kršev (1994.) ustanovile su veći stupanj redukcije bakterija pri MF slatke sirutke (99,74%) u odnosu na MF kisele sirutke (98,7%).

Osnovni proizvodi sirutke te njihova primjena

Unatoč tehnoloških problema već odavno se ulažu golemi naporci da se slatka sirutka, zbog vrijednih sastojaka i sve veće raspoložive količine, što racionalnije iskoristi za prehranu ljudi.

Baković i Tratnik (1979.a; 1980.) prikazuju brojne mogućnosti korištenja sirutke i njenih proizvoda u mnogim granama prehrambene industrije (Slika 4.).



Slika 4: Mogućnosti uporabe sirutke (Baković i Tratnik, 1979.a)

Figure 4: The possibilities of whey utilisation (Baković and Tratnik, 1979a)

Sirevi od sirutke

Baković još 1959. navodi najjednostavniji način prerađbe sirutke u "albuminski sir", jer se grušanje sirutkinih proteina postiže postepenim zagrijavanjem sirutke na visoke temperature (90-97 °C) uz povremeno miješanje. Detaljno opisuje kako se proizvodio u domaćinstvima i tadašnjim mljekarskim zadrugama Dalmacije, najčešće od ovčje sirutke i pod nazivom "skuta".

Često je u sirutku dodavano i nešto mlijeka, ocat, sol ili vrhnje, što je utjecalo na različit sastav i randman dobivenog sira. Iznosi zabilježene podatke o randmanima različito proizvedenih uzoraka skute, od 1933. do 1953., a kretao se od 2,11-5,32%. Baković navodi i detaljni sastav vlastitih analiza skute sa Brača i Silbe, te ističe vrijednost skute u prehrani, osobito djece i dojilja. Autohtonu skutu je donosio svojim suradnicima u Zagreb kao poseban specijalitet Dalmacije i otoka Brača. To je svježi meki sir slatkastog okusa, a veće biološke vrijednosti u odnosu na kazeinski svježi meki sir.

Baković i Tratnik (1979.b) predlažu ekonomičniju proizvodnju **albuminskog sira** od slatke sirutke ugušćene ultrafiltracijom (UF) oko 10 puta. Dodatkom octene kiseline povećan je prinos sira od oko 2,5% na 3%, preračunato na volumen nativne sirutke. Prema iskustvima Bakovića, i po uzoru na autohtonu proizvodnju "skute", nastavljena su istraživanja (Tratnik, 1981.; 1982.; 1983.) radi boljeg iskorištenja proteina od ultrafiltrirane sirutke i nastanka sira poželjnih osobina.

Istražen je utjecaj različitih ugušćenja sirutke te raznih dodataka (CaCl_2 ; NaCl ; HAc ; $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$; $\text{HAc}+\text{NaCl}$) na toplinsku koagulaciju sirutkih proteina (90-95 °C/15-20 minuta). Dodatak octene kiseline ili CaCl_2 pridonose povećanju prinosa albuminskog sira (oko 15%) uz optimalno ugušćenje sirutke od 10-14% suhe tvari. Veće ugušćenje sirutke (20x) nije bilo ekonomično, jer umanjuje djelotvornost koagulacije proteina. Prema senzorskoj ocjeni 80% od proizvedenih albuminskih sireva ($n=39$) pripadalo je I klasi. Kiselost dobivenih uzoraka sira bila je vrlo različita (20,5-58 °SH), a trajnost im je bila oko 7 dana ako je čuvan u hladnjaku.

Tablica 4: Kemijski sastav sireva od sirutke (Tratnik, 1998.)

Table 4: Chemical composition of whey cheeses (Tratnik, 1998)

Sirevi od sirutke	Voda (%)	Mast (%)	Proteini (%)	Pepeo (%)	Autor
Skuta (Brač)*	50,60	37,60	8,60	0,76	Baković (1959.)
Skuta (Silba)*	63,80	23,48	11,50	0,69	Baković (1959.)
Urda (soljena)	72,00	6,00	16,70	4,76	Baković (1959.)
Ricotta	72,00	10,00	12,50	1,50	Robinson (1993.)
UF-albuminski sir**	68,36	6,23	17,32	1,53	Tratnik (1982.)
UF-albuminski sir**	80,00	0,82	12,50	0,69	Tratnik i sur. (1996.)

*sirutka potječe od ovčjeg mlijeka

* Whey from goat's milk

**ultrafiltrirana sirutka potječe od kravljeg mlijeka

**ultrafiltered whey from cow's milk

U svakom slučaju, proizvedeni sirevi od sirutke mogu biti vrlo različita sastava, ovisno o vrsti sirutke, načinu proizvodnje i dodacima (Tablica 4.).

Napitci od sirutke

Sirutka je dobra podloga za rast bakterija te može biti sirovina za proizvodnju fermentiranih napitaka koji su hranjivo vrjedniji od običnih sokova.

Kršev i Tratnik (1984.) pripravljaju **fermentirane napitke** od rekonstituirane UF- sirutke (5,6% proteina) uz jogurtnu, mezofilnu te kulturu *Lactobacillus acidophilus*, koji su istim redoslijedom ocijenjeni s 18, 16 i 15 bodova.

Drgalić i suradnici (2003.) započeli su istraživanje rasta probiotičkih sojeva bakterija (*Bifidobacterium bifidum*, Bb-12; *Lactobacillus acidophilus*, La-5 i *Lactobacillus casei*, Lc-01) u rekonstituiranoj slatkoj sirutki (oko 6% suhe tvari i 1% proteina) radi proizvodnje **probiotičkog fermentiranog napitka**.

Fermentacija te sirutke s dodatkom 2% DVS- kulture (Chr. Hansen, Danska) i 1% inulina, provedena je na 37 °C/ 24h.

Najbolje senzorske ocjene postigli su svi uzorci nakon 18 sati fermentacije. Tijekom 28 dana čuvanja tih uzoraka u hladnjaku, ni u jednom uzorku nije bilo znakova kvarenja. Nešto slabije preživljavanje probiotičkih bakterija zabilježeno je u uzorcima fermentiranih sojem La-5, kod kojih je tijekom fermentacije primjećen najbrži pad pH-vrijednosti i najbrži rast bakterija.

Tijekom ukupnog perioda čuvanja najlošije su ocijenjeni fermentirani uzorci s Bb-12, dok su ostali fermentirani napitci sirutke bili poželjnog okusa s nešto malo izdvojenog taloga. Nakon 28 dana čuvanja svi su napitci imali iznad 10^6 CFU/mL, te se mogu deklarirati kao probiotički.

U Finskoj se proizvodi probiotički fermentirani napitak "Gefilus" na bazi demineralizirane sirutke s već hidroliziranom laktozom (jer korišteni soj *Lactobacillus rhamnosus* GG, izoliran iz ljudskog probavnog sustava, jedini nema aktivnost β - galaktozidaze što hidrolizira laktozu). Taj se fermentirani sirutkin napitak aromatizira dodatkom voćnog soka ili voćne arome, a kao zaslađivač dodaje se fruktoza (Tratnik, 1998.).

Skudra i suradnici (1998.) istraživali su fermentaciju kisele sirutke (5-6% suhe tvari) kulturom *Lb. acidophilus* ili *Lb. bulgaricus* do nastanka 19,8 -

21,6 g mlijecne kiseline po kg sirutke. Ustanovili su bitno povećanje biološke vrijednosti te fermentirane sirutke (bitno veći udjel vitamina B₁, B₂, B₆, PP te oko 3 puta veći udjel slobodnih aminokiselina), ali ne u svrhu ponude napitka, nego proizvod suše raspršivanjem (BIOLAKT) i preporučuju ga u veterinarskoj medicini.

Međutim, uglavnom se napitci na bazi sirutke slabo proizvode, vjerojatno zbog termolabilnosti sirutkih proteina i smanjenja topljivosti mineralnih tvari, osobito Ca-fosfata koji toplinskom obradom uzrokuju tvorbu taloga.

Ipak, autori Popović-Vranješ i Vujičić (1997.) navode brojne mogućnosti i primjere korištenja sirutke u proizvodnji vrlo različitih napitaka.

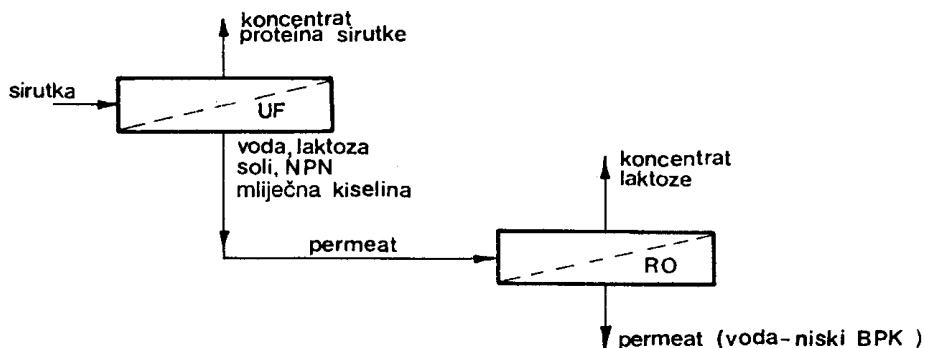
U Hrvatskoj je jedino "Zdenka", Veliki Zdenci, jedno vrijeme proizvodila vrlo ukusne napitke na bazi sirutke.

Ako primjena mikrofiltracije (MF) bude potpuna zamjena za toplinsku obradbu, sirutkini bi napitci, slatki ili fermentirani, mogli biti trajna i vrijedna ponuda, a to i jeste svrha naših dalnjih istraživanja.

Borović i Kršev (1994.) ustanovile su da se membranama tipa GRM 0,45 PP iz slatke sirutke može ukloniti oko 99,74% živih bakterija, a potpuno se mogu ukloniti koliformne bakterije, vrste *Proteus* i *Staphylococcus* te kvasci i pljesni.

Laktoza i primjena

Deproteinizirana sirutka (permeat, filtrat dobiven nakon ultrafiltracije sirutke) najjeftiniji je izvor za proizvodnju komercijalne **laktoze u prahu**, koja je neophodna u proizvodnji dojenačke hrane (Tratnik, 1992.).



Slika 5: Priprema koncentrata laktoze (Tratnik, 1982.)

Figure 5: Preparation of lactose concentrates (Tratnik, 1982)

Koncentriranje permeata može se provesti postupkom reverzne osmoze (RO) do maksimalno 25% suhe tvari, a dobiveni **konzentrat lakoze** (Slika 5.) može koristiti u proizvodnji lakoznog sirupa ili lakoze u prahu.

Konzentrat lakoze pripravlja se također reverznom osmозом permeata dobivenog od demineralizirane sirutke (Tratnik i Kršev, 1990.) u svrhu proizvodnje lakoze ili lakoznog sirupa s manje pepela.

U odnosu na druge šećere, lakoza je najmanje slatka pa se može koristiti u prehrambenoj industriji za manje slatke proizvode. Zbog toga se primjenjuje i u farmaceutskoj industriji. Lakoza se može hidrolizirati pomoću enzima (β -galaktozidaze), kiseline ili ionskih izmjjenjivača.

Hidrolizati lakoze (glukoza i galaktoza) puno su slađi i topljiviji od lakoze pa mogu biti prehrambeno sladilo za proizvode namijenjene osobama koje ne podnose lakozu (Tratnik, 1998.).

Ako postoji intolerancija lakoze u dojenčadi, ispituje se i njihova upotreba pri proizvodnji dojenačke hrane.

Toplinska obradba može uzrokovati pretvorbu određenog udjela lakoze u laktulozu koja se ubraja u promotore rasta bifidobakterija. Postupkom sterilizacije tekuće mlijeko hrane nastaje konverzija 1-5% lakoze u laktulu.

Razvijeni su i komercijalni postupci za proizvodnju **laktuloze** (4-O-3-D-galaktopiranozil-D-fruktoza) koja se može provesti tretiranjem lakoze alkalnim solima (kalcijev hidroksid, alkalni aluminati i tetraborati).

Komercijalna lakoza, hidrolizati lakoze i laktuloza koriste se uglavnom za proizvode namijenjene u dijetalne svrhe, a najčešće su u recepturama za pripravu dojenačke hrane. Laktuloza se dodaje od 1,2 do 1,5% u hranu za dojenčad, kao pokretač rasta *Bifidobacterium bifidum* (Tratnik, 1986.).

Lakoza je u odnosu na druge šećere slabo topljiva, osobito ako je veći udjel suhe tvari i veći udjel drugih šećera (sladoled ili zaslđeno ugušeno mlijeko) jer se može kristalizirati i utjecati na brašnastu ili pjeskovitu strukturu proizvoda, ovisno o veličini nastalih kristala (Tratnik, 1998.).

Hidrolizu lakoze je detaljno istražila Marić (1986.) u **ugušenoj sirutki** s 40% suhe tvari (dobivene iz pogona "Zdenka", Veliki Zdenci) koja je korištena u proizvodnji zamrznutog jogurta, a u svrhu sprječavanja kristalizacije lakoze i nastanka pjeskovitog proizvoda.

Za hidrolizu lakoze korišten je komercijalni preparat Lactozym 3000 LAU (Novo Industri/AS, Danska) dobiven izolacijom i pročišćavanjem β -galaktozidaze iz kvasca *Saccharomyces fragilis*.

Istraženi su optimalni uvjeti ($\text{pH}=6,02$; 42°C ; 1,5% enzima), kada je postignut dovoljan stupanj hidrolize lakoze (oko 73%) kod ugušćene sirutke, koja je utjecala na poželjnu konzistenciju zamrznutog proizvoda.

Na taj je način postignuta ušteda dodatka saharoze (od 7% na 3%) u mješavinu (sterilizirano mlijeko, 25% hidrolizirane ugušćene sirutke, 0,7% škroba i oko 0,3% arome) pripravljenu za fermentaciju jogurtnom kulturom. Zamrzavanje jogurta provedeno je u pilot zamrzivaču (Gelmark 60) i u tunelu za duboko zamrzavanje. Tako dobiveni zamrznuti jogurt sadržavao je više proteina sirutke, a manje masti. Sadržavao je i više uklopljenog zraka, bio je manje kiseo i bolje je senzorski ocijenjen nego tradicionalno proizveden uzorak.

Primjenom hedonističke skale, 40 testiranih potrošača ocijenilo je taj proizvod kao 100% poželjan (Marić i sur., 1988.).

Koncentrati proteina sirutke i primjena

Priprava i primjena tekućih koncentrata proteina sirutke

Priprava tekućih koncentrata proteina sirutke (KPS) bila je svrha brojnih istraživanja u našem laboratoriju, jer uvršteni u mnoge vrste fermentiranih mlijecnih napitaka, svježi meki sir te sladoled, povećavaju nutritivne vrijednosti dobivenih proizvoda.

Osim korištenja UF-sirutke u proizvodnji **albuminskog sira** (Baković i Tratnik, 1979.b) i **humaniziranog mlijeka** (Baković i Brnetić, patentni zahtjev br. P-177/71. i P-4634/80.), Baković je pokazao veliki interes za korištenje UF-sirutke i u pripravi smjese za sladoled.

Radi povećanja bezmasne suhe tvari **sladoleda**, korištena je UF- sirutka (oko 16,5% suhe tvari) pripravljena u našem laboratoriju.

Pokusna poluindustrijska proizvodnja **krem sladoleda** izvedena je u tvornici sladoleda "Ledo". Smjese za sladoled sa UF- sirutkom imale su oko 4,4% proteina, a smjese s obranim mlijekom u prahu oko 3,5% (Baković i Kerin, 1977.).

Međutim, eksperimentalni krem sladoled svrstan je u treći klasu zbog izraženog kiselog okusa i pjeskovitosti, te izdvajanja tekućeg dijela nakon otapanja, što je pripisano porastu kiselosti koncentrata UF- sirutke ($\text{pH}=5,0$) i vremenu proteklom od preuzimanja sirutke do priprave sladoleda (48 sati).

Nažalost, ti pokusi nisu nastavljeni, ali interes o korištenju KPS u proizvodnji **hrane za dojenčad** profesor Baković prenosi na svoje suradnike.

U svrhu modifikacije proteina kravljeg mlijeka namijenjenog hrani za dojenčad (Tratnik i Kršev, 1990.b), istražene su različite mogućnosti priprave KPS (Tratnik, 1989.).

Detaljno su istraženi postupci ultrafiltracije (UF) i dijafiltracije (DF) slatke sirutke te utjecaj sastava i prethodne obradbe sirutke na djelotvornost tih procesa i na sastav dobivenih KPS (Tratnik i Kršev, 1986.; 1990.a; 1991.a i b; 1992.).

Pokusи su provedeni na pilot modulu DDS-20- 1,8 LAB, membranama za UF (GR 61 PP i GR 60 PP) te membranama za RO (HR 95).

Ultrafiltracijom slatke sirutke s početkom dijafiltracije pri većem koncentriranju volumena ($F_c=20x$), troši se manja količina demineralizirane vode, proces kraće traje, a i manji je utrošak električne energije, u odnosu na DF pri manjem koncentriranju sirutke ($F_c=10x$). Postižu se također KPS s većim udjelom proteina u suhoj tvari (oko 76%), ali uz gubitak α -laktalbumina, a povećanje udjela serum albumina. Dodatkom optimalno odabrane količine vode (9L/L KPS) u dva navrata tijekom DF, znatno više se povećava udjel proteina u suhoj tvari (oko 84%), ali se bitno smanjuje ekonomičnost procesa zbog minimalnog protoka permeata (Tratnik i Kršev, 1991.a; 1992.).

Ultrafiltracijom demineralizirane sirutke povećan je faktor koncentracije proteina, ali i mineralnih tvari (pepela), osobito kada je sirutka demineralizirana ionskom izmjenom (I.I.) u odnosu na sirutku demineraliziranu elektrodijalizom (E.D.) kojoj je povećan udjel proteina u suhoj tvari tek dijafiltracijom. Za te pokuse korištena je rekonstituirana demineralizirana sirutka.

Ultrafiltracijom demineralizirane sirutke (ED), prethodno koncentrirane reverznom osmozom (RO), povećan je kapacitet UF i postignut veći prinos suhe tvari (oko 18%) u odnosu na UF- KPS dobivene ostalim pokusima (oko 15%).

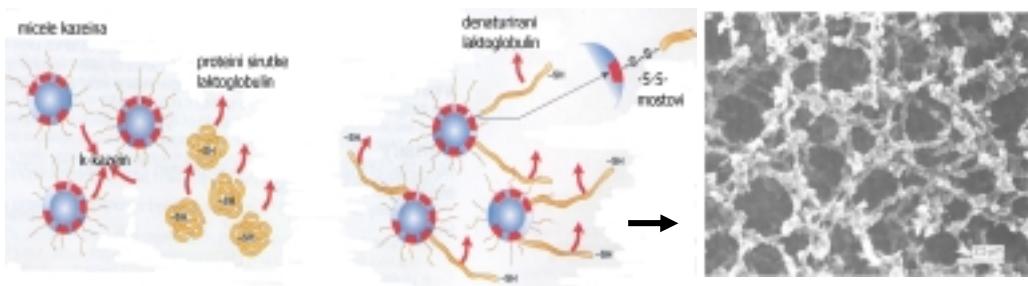
Tijekom UF demineralizirane sirutke povećan je udjel α -laktalbumina i serum albumina, a smanjen udjel β - laktoglobulina (Tratnik i Kršev, 1992.), pa tako dobiveni KPS imaju prednost u pripravi **tekuće mliječne hrane za dojenčad**.

Prijedlog normativa, pri odabiru mješavine potrebnih sastojaka uz dodatak KPS, načinjen je na temelju kompjuterske obradbe podataka metodom linearног programiranja (Tratnik i Ostojić, 1993.).

Postupkom MF slatke sirutke može se ukloniti 99,74% živih bakterija (Borović i Kršev, 1994.), što povećava kapacitet UF, a postiže se i bolja mikrobiološka kakvoća dobivenih KPS, čime je omogućena i veća primjena.

Osim toga, MF se može primijeniti i u obradbi ugušćene UF- sirutke, ali je manja redukcija živih bakterija (97,4%) a potpuno uklanjanje samo kvasaca i pljesni (Borović i Kršev, 1995.).

Međutim, visokom toplinskom obradom mlijeka (85-95 °C/5-10 minuta) proteini sirutke se denaturiraju i povezuju s kazeinom. Ta činjenica omogućuje uklapanje KPS u **fermentirane mlijecne proizvode** pa i nastaje povezana trodimenzionalna mreža nježnijeg koagulum (Slika 6.).



Slika 6: Povezivanje denaturiranih proteinova sirutke s κ -kazeinom te struktura koagulum (Tratnik, 1998.)

Figure 6: Interaction of denatured whey proteins with κ -casein and coagulum structure (Tratnik, 1998)

Prednosti dodatka sirutke u prahu ili proteina sirutke u proizvodnji fermentiranog mlijeka spominje i Petričić (1984).

U pripravi brojnih **fermentiranih napitaka** od mlijeka uz dodatak tekućih KPS stečena su određena iskustva. Ispitivanja su bila usmjerena na optimalno obogaćenje proizvoda proteinima sirutke u svrhu poboljšanja nutritivne vrijednosti, a postizanja poželjnih senzorskih osobina.

Najbolja senzorska svojstva fermentiranih napitaka s dodatkom KPS postižu se povećanjem udjela ukupnih proteina na oko 5-6%. Veći udjel proteina utječe na sirastu konzistenciju, a manji udjel na puno mešku konzistenciju nego u kontrolnom uzorku (Tratnik i Kršev, 1984.; 1988.; 1991.c i d).

Optimalni dodatak tekućih KPS u mlijeko neznatno smanjuje viskoznost fermentiranog napitka (Tratnik i Božanić, 1996.; 1999.; Marić i sur.,

1996.), ali nastaje homogena konzistencija, bez vidljive sinereze, osobito u primjeni demineraliziranih KPS, jer utječu na glatku teksturu proizvoda (Tratnik i Kršev, 1988.).

KPS utječu na duže trajanje fermentacije i veću titracijsku kiselost **jogurta**, a manju pH- vrijednost te bolju stabilnost proizvoda tijekom čuvanja (Tratnik i Kršev, 1984.; Tratnik i Božanić, 1996.a).

Na primjer, kod **kefira** su KPS utjecali na manje pH – vrijednosti nego kod jogurta, te na puno mekšu konzistenciju koja je očvrsnula nakon tri dana čuvanja kefira (Tratnik i Kršev, 1991.c i d).

Osim toga, KPS uglavnom stimuliraju rast nekih bakterija mlijecne kiseline (Tratnik i Božanić, 1999.). Kod jogurta s KPS broj živih stanica je povećan za oko 5,8%, a kod **acidofila** za oko 16,5% (Tratnik i Božanić, 1996.b).

U mješavini UF- obranog mlijeka i UF- KPS zapažen je znatno bolji **rast probiotičkih bakterija** *Bifidobacterium bifidum* i *Propionibacterium shermani* nego *Lb. acidophilus* (Kršev i sur., 1994.a i b).

U svakom slučaju, dodatkom tekućih KPS u mlijeko mogu se proizvoditi fermentirani napitci s većim udjelom proteina sirutke, a manjim udjelom laktoze i mlijecne masti te većim brojem živih stanica. Bitno je istaknuti, da unos dovoljno velikog broja živih bakterija mlijecne kiseline u ljudski organizam, osobito onih izoliranih iz probavnog sustava, nakon dužeg vremena može povoljno utjecati na zdravlje (Tratnik, 1998.).

Istražena je i mogućnost uklapanja UF- KPS (oko 50% proteina/suha tvar) u proizvodnji **svježeg mekog sira** (Tratnik i sur., 1996.; 1998.).

Tako je proizведен kontrolni albuminski sir (od UF- KPS), te kontrolni svježi meki sir od mlijeka (1,8% m.m.). Eksperimentalni svježi meki sirevi proizvedeni su od mlijeka uz dodatak UF-KPS (2:1), ali su prethodno denaturirani (na 90 °C/trenutno) i uklopljeni u mlijeko prije fermentacije ili u gruš nakon fermentacije i prije cijeđenja sira. U oba je slučaja prinos tih sireva povećan oko 20%, a imali su slična senzorska svojstva kontrolnom uzorku sira. Posjedovali su neznatno lošiju teksturu i manje izražen kiseli okus, ali nakon 6 dana čuvanja (8 °C) postaju bolji od kontrolnog svježeg sira (Tratnik i sur., 1996.).

Produženo trajanje toplinske obradbe UF-KPS (90 °C/10 min. ili 90 °C/20 min.) uzrokuje sve veći prinos, ali lošiju pa čak i malo grizastu konzistenciju svježeg sira uz priokus kuhanih proteina sirutke. Međutim, primjenom homogenizacije uzorci bi mogli poslužiti kao baza za pripravu nekih sirnih

namaza, jer su sadržavali puno veći udjel sirutkinih proteina nego kazeina (Tratnik i sur., 1998.).

Puhan i suradnici (1994.) navode da svježi sir obogaćen većim udjelom sirutkinih proteina, osim veće hranjive vrijednosti i probavljivosti, smanjuje rizik od nekih karcinoma, stimulira jačanje imunološkog sustava i može koristiti u sprječavanju bolesti, kao što je AIDS.

Međutim, zbog većeg udjela β - laktoglobulina takav sir može uzrokovati alergiju kod osoba koje ga ne podnose (Tratnik, 1998.).

Primjena koncentrata proteina sirutke u prahu

Tijekom istraživanja priprave **fermentiranih mlijecnih napitaka** (Božanić, 2000.) od trajnog kravljeg i kozjeg mlijeka (3,2% m.m.), uz različite DVS- kulture (Chr. Hansen, Danska) i dodatke, korišteni su komercijalni KPS u prahu (60-65% proteina, 4,7% pepela, 3,1% vlage i pH=6,5) i obrano mlijeko u prahu (0,05% m.m., 4% vlage i pH=6,7).

Kozje mlijeko imalo je nešto manji udjel laktoze (za 3,3%) i proteina (za 4,9%), a značajno veći udjel mineralnih tvari (kalcija za 6,8%, natrija za 17,8%, kalija za 18,8%, magnezija za 34,7% te pepela za 18,9%). Količina masnih kiselina s manjim brojem C atoma bila je također veća (za 51,6%), kao i višestruko nezasićenih masnih kiselina (za 16,3%) u odnosu na **kravljе mlijeko**.

Udjel α -kazeina u kravljem mlijeku bio je značajno veći nego u kozjem, dok je udjel β -kazeina bio puno manji (Božanić, 2000.).

U proizvodnji **jogurta** odabrane su količine dodataka od 1% (mlijeko u prahu ili KPS) u kravje mlijeko, odnosno 2% mlijeka u prahu i 1% KPS u kozje mlijeko.

Dodatci su stimulirali rast laktobacila tijekom fermentacije obje vrste mlijeka, a nisu značajno utjecali na rast streptokoka. Na kraju fermentacije broj živih bakterija (laktobacila i streptokoka) u svim je uzorcima bio podjednak (9,43 do $9,78 \times 10^8$ stanica/mL).

Tijekom ukupnog perioda čuvanja (9dana) uzorci jogurta od kozjeg mlijeka imali su veću kiselost a manju viskoznost nego uzorci od kravljeg mlijeka.

Senzorska ocjena uzoraka jogurta od kozjeg mlijeka također je konstantno bila slabija. Dodatkom KPS u kozje mlijeko nije dobiven jogurt zadovoljavajućih senzorskih karakteristika (Božanić, 2000.), dok je jogurt od kravljeg mlijeka s KPS imao maksimalni broj živih stanica ($\log N=8,84/\text{mL}$)

treći dan čuvanja, a tada je ocijenjen i maksimalnim brojem bodova (Božanić i sur., 1998.; 2000.).

U drugoj seriji pokusa, tijekom proizvodnje **jogurta i probiotičkog jogurta** (s ABT-4 kulturom) od kozjeg mlijeka, odabran je dodatak od 2% KPS ili mlijeka u prahu za oba proizvoda.

Najbolje su senzorske ocjene postigli uzorci jogurta s dodatkom KPS (19,4 boda).

Međutim, testiranjem (44 potrošača) hedonističkom skalom, dokazana poželjnost jogurta s KPS bila je 97,73%, dok je poželjnost probiotičkog jogurta s KPS bila 100% (Božanić i sur., 2001.).

U proizvodnji **acidofila** za poželjnu konzistenciju i bolju senzorsku kakvoću, u obje vrste mlijeka, bio je potreban dodatak KPS ili mlijeka u prahu u količini od 2% (Božanić, 2000.).

Fermentacija uzoraka mlijeka u proizvodnji acidofila bila je dvostruko duža nego pri proizvodnji jogurta, a brža je bila fermentacija uzoraka od kozjeg mlijeka.

Iako je kinetika rasta soja *Lb. acidophilus*, La-5 u svim uzorcima bila podjednaka, na kraju je fermentacije nešto veći broj laktobacila bio u uzorcima kozjeg mlijeka.

Uzorci acidofila od kozjeg mlijeka imali su nižu pH-vrijednost od uzoraka kravljeg mlijeka, tijekom ukupnog perioda čuvanja, dok je porast titracijske kiselosti ($^{\circ}$ SH) u obje vrste acidofila bio neznatan.

Broj živih stanica laktobacila u acidofilu od kozjeg mlijeka rastao je konstantno i podjednako tijekom ukupnog perioda čuvanja i bio je veći nego u acidofilu od kravljeg mlijeka.

Dodatci, osobito dodatak KPS, utjecali su na povećanje broja živih stanica *Lb. acidophilus*, La-5 u acidofilu od obje vrste mlijeka. Devetog dana čuvanja acidofil od kozjeg mlijeka imao je prosječno $4,65 \times 10^8$, a acidofil od kravljeg mlijeka $1,65 \times 10^8$ živih stanica/ mL napitka, što ih svrstava u grupu probiotičkih proizvoda.

Viskoznost uzoraka od kozjeg mlijeka bila je nešto niža u odnosu na uzorke od kravljeg mlijeka. Dodatkom KPS viskoznost je acidofila bila nešto veća nego dodatkom mlijeka u prahu. Tijekom čuvanja viskoznost uzoraka nije se značajno mijenjala.

Senzorska svojstva acidofila od kozjeg mlijeka, osobito uz dodatak KPS, bolje su ocijenjena u odnosu na acidofile od kravljeg mlijeka tijekom ukupnog

perioda čuvanja. Na osnovi ukupnog broja bodova svi uzorci pripadaju u klasu ekstra kvalitete, osim kontrolnog acidofila od kozjeg mlijeka koji je svrstan u prvu klasu (Božanić i sur., u tisku).

Za bolju senzorsku kakvoću **bifido mlijeka** fermentiranog sojem *Bifidobacterium bifidum*, Bb- 12 , u obje je vrste mlijeka bio potreban dodatak mlijeka u prahu ili KPS u količini od 2%. Ustanovljeno je, da se trajanje fermentacije nije smanjilo povećavanjem količine inokulum (2, 4 i 6%) te je za daljnja istraživanja odabrana 2%-tna inokulacija i trajanje fermentacije od 28 sati (Božanić, 2000.).

Iako nije bilo velike razlike u dinamici promjene pH-vrijednosti između pojedinih uzoraka od kravljeg ili kozjeg mlijeka, pH-vrijednosti u uzorcima od kozjeg mlijeka opadale su brže i na kraju fermentacije (28. sat) bile su niže (4,64-4,83) nego u uzorcima kravljeg bifido mlijeka iste kategorije (4,96-5,24).

Jedino je u kontrolnom uzorku kozjeg mlijeka na kraju fermentacije postignuta pH-vrijednost izoelektrične točke kazeina (pH=4,64).

Tijekom fermentacije bolje su rasle bifidobakterije u uzorcima obje vrste mlijeka s dodatcima. U kozjem je mlijeku dodatak KPS značajnije utjecao na rast bifidobakterija. Na kraju fermentacije najmanji broj živih bakterija bio je u kontrolnom uzorku kravljeg mlijeka ($\log N/mL = 8,05$), a najveći u uzorku kozjeg mlijeka s dodatkom KPS ($\log N/mL = 8,56$). U ostalim je uzorcima broj bifidobakterija bio podjednak ($\log N/mL = 8,34-8,43$).

Tijekom čuvanja kiselost se nije značajno mijenjala ni u jednom uzorku bifido mlijeka, osobito titracijska kiselost. pH-vrijednost je u svim uzorcima kozjeg mlijeka, tijekom svih devet dana čuvanja, konstantno bila niža nego u uzorcima kravljeg mlijeka ($\Delta pH = \text{oko } 0,5$).

Promjena broja bifidobakterija tijekom čuvanja napitaka također nije bila velika. Dodatci nisu bitno utjecali na njihovo preživljavanje. Ipak, broj bifidobakterija bio je općenito nešto veći u uzorcima kozjeg mlijeka. Devetog dana čuvanja prosječan broj bifidobakterija u uzorcima kravljeg mlijeka bio je $N=1,1 \times 10^8$, a u uzorcima kozjeg mlijeka $N=2,3 \times 10^8$ živih stanica /mL, što ove proizvode također uvrštava u probiotičke (Božanić i Tratnik, 2001.).

Senzorska svojstva svih fermentiranih uzoraka kozjeg mlijeka tijekom čuvanja bolje su ocijenjena u odnosu na uzorke kravljeg mlijeka. Kontrolni uzorci kozjeg mlijeka imali su znatno lošiju konzistenciju, ali znatno bolji okus od kontrolnih uzoraka kravljeg mlijeka.

Dodatci su značajno poboljšali upravo nedostatke uzoraka u obje vrste bifido mlijeka. Tijekom čuvanja maksimalan broj bodova imao je uzorak kozjeg bifido mlijeka s dodatkom KPS (Božanić i Tratnik, 2001.).

Božanić i suradnici istražili su također utjecaj 2% dodataka u trajno kravljie i kozje mlijeko (obrano mlijeko u prahu, KPS ili inulin) u proizvodnji **kefira**, upotrebom kefirne kulture KC-1 (Wiesby, Danska) zamrznutog tipa (Božanić i sur., 2003.) ili upotrebom inokuluma pripravljenog od kefirnih zrnaca domaće proizvodnje (Božanić i sur., 2002.a).

Fermentacija svih uzoraka mlijeka, pasteriziranih na 90 °C/5', vođena je 24 sata na 25 °C, bez obzira na vrstu mlijeka ili kefirnu kulturu.

Tijekom čuvanja kiselost svih uzoraka kefira bila je stabilna. Viskoznost uzoraka kefira od kozjeg mlijeka bila je značajno manja u odnosu na uzorke kravljeg mlijeka, bez obzira na upotrijebljenu kulturu ili dodatke.

Senzorska svojstva kefira od kozjeg mlijeka s dodatcima nešto su slabije ocijenjena nego isti uzorci kravljeg mlijeka zbog mekše konzistencije, dok je kontrolni kefir kozjeg mlijeka, upotrebom kulture KC-1 bio gotovo tekući (Božanić i sur., 2003.). Zapaženo je da svi uzorci kefira proizvedeni kulturom KC1 posjeduju glađu teksturu i pomalo kremastu konzistenciju, u usporedbi s kefirom proizvedenim kulturom kefirnih zrnaca (Božanić i sur., 2002.a), iako su postojale bitne razlike u viskoznosti tih uzoraka.

Uzorci kefira obje vrste mlijeka pripravljeni kulturom KC-1 najbolje su ocijenjeni nakon trećeg dana čuvanja.

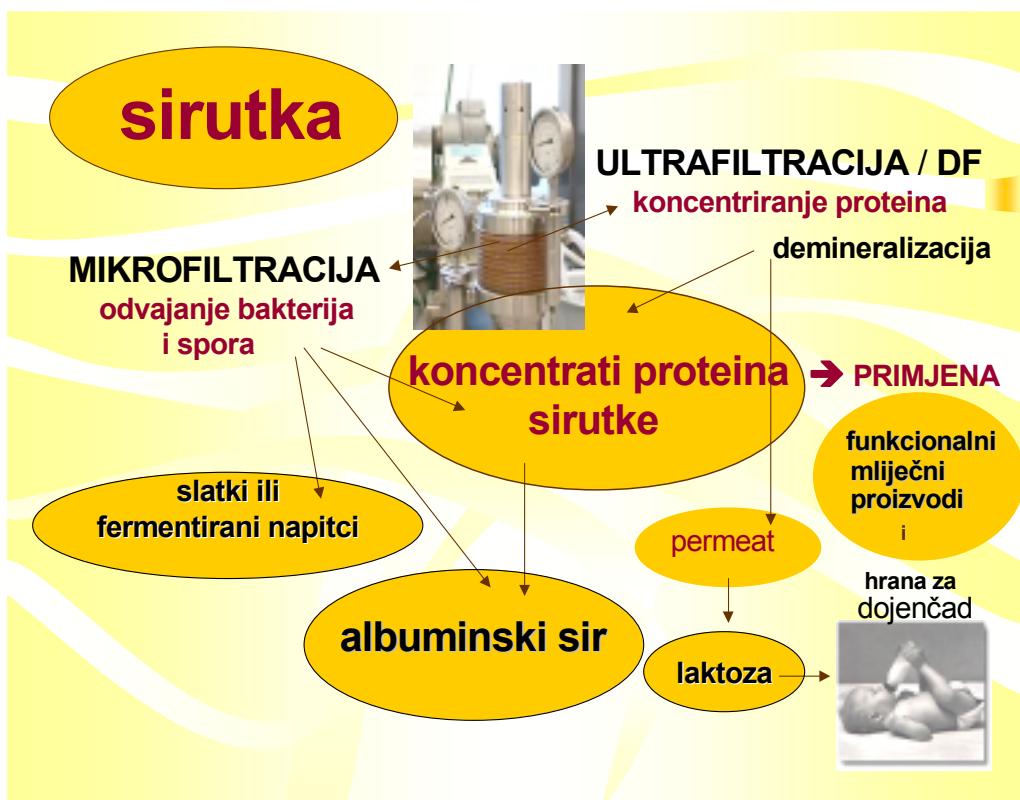
Te su uzorke kefira od kravljeg mlijeka prihvatali potrošači (98,1-100%), dok su uzorci kefira od kozjeg mlijeka bili neprihvativi, bez obzira na dodatke i relativno visoke senzorske ocjene.

Međutim, ipak je dodatak KPS kefiru od kozjeg mlijeka utjecao na veću poželjnost (94,5%) nego dodatci mlijeka u prahu i inulin (87,1 i 79,7%). Koncentracija etanola bila je veća u kontrolnim uzorcima kefira (oko 0,20 - 0,24%) i kefira s KPS (oko 0,15 - 0,20%), a neznatno je veća vrijednost bila u uzorcima kefira od kozjeg mlijeka (Božanić i sur., 2003.).

U pripravi kefira kulturom kefirnih zrnaca, na viskoznost uzoraka od kravljeg mlijeka najbolje je utjecao dodatak KPS, a na uzorke kozjeg mlijeka dodani inulin. Koncentracija etanola bila je veća u svim uzorcima kefira od kozjeg mlijeka, a najveća (iznad 0,3%) u kefiru s dodatkom KPS, bez obzira na vrstu mlijeka (Božanić i sur., 2002.a).

Umjesto zaključka

Poboljšanje nutritivne i zdravstvene vrijednosti, poželjna senzorska svojstva proizvoda kojeg su prihvatali potrošači, osnovna su namjena proizvodnje funkcionalne mliječne hrane obogaćene vrijednim sastojcima sirutke.



Zahvala

Na prvom mjestu hvala pok. profesoru dr. sc. Davoru Bakoviću, kojem je ovaj rad i posvećen, što je svojim istraživačkim radom pobudio interes svojih suradnika o korištenju sirutke.

Hvala i brojnim kolegama iz mljekarske struke koji su, na bilo koji način, pripomogli u realizaciji ovih dugogodišnjih istraživanja.

THE ROLE OF WHEY IN FUNCTIONAL DAIRY FOOD PRODUCTION

Summary

Modern life style also enhances a need for creation of better dairy products, in comparison with traditional ones, possessing functional characteristics. Whey is consisted primarily of lactose, proteins of high nutritive value, important minerals and imunoactive compounds, as well as vitamins of B group. It can be used for fermented probiotic drinks and albumin cheese production. Using new methods of pressure membrane filtration and demineralisation the economic manufacture of whey, as a valuable source of nutrients, is enabled.

The aim of this paper is to give an overview on the possibilities of sweet whey, especially whey protein concentrates, use in functional dairy products manufacture from cow's and goat's milk. The paper is based on the published scientific research performed in the Laboratory for Technology of Milk and Dairy Products of the Faculty of Food Technology and Biotechnology University of Zagreb.

Key words: whey, drinks, lactose, albumin cheese, whey protein concentrates, functional dairy products, goat's or cow's milk

Literatura

- BAKOVIĆ, D. (1959.): Skuta, *Mlješkarstvo*, 9 (8), 172-177.
- BAKOVIĆ, D. (1972.): Održivost sirutke, *Mlješkarstvo*, 22 (11), 249-253.
- BAKOVIĆ, D., BRNETIĆ, P. : Postupak za proizvodnju steriliziranog humaniziranog mlijeka, Patentni zahtjev br.P-177/71 i br. P-4634/80.
- BAKOVIĆ, D., KERIN, V. (1977.): Zgusnuta sirutka u proizvodnji krem sladoleda, *Mlješkarstvo* 27 (6), 122-126.
- BAKOVIĆ, D., TRATNIK, LJ. (1979.a): Mogućnost korištenja sirutke u prehrani, *Mlješkarstvo*, 29 (2), 36-40.
- BAKOVIĆ, D., TRATNIK, LJ. (1979.b): Proizvodnja albuminskog sira iz ugušene sirutke, *Mlješkarstvo*, 29 (1), 19-23.
- BAKOVIĆ, D., TRATNIK, LJ. (1980.): Mogućnost korištenja sirutke u ishrani, *Hrana i ishrana*, 21 (9-12), 271-273.
- BIRD (1996.): "The application of membrane systems in the dairy industry", *Journal of the Soc. of Dairy Technol.*, 49 (1), 16-23.

- BOROVIĆ, A. (1993.): Poboljšanje mikrobiološke kakvoće mlijeka i sirutke za proizvodnju dječje hrane primjenom mikrofiltracije, Magistarski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
- BOROVIĆ, A., KRŠEV, LJ. (1994.): Mikrofiltracija sirutke, *Mljekarstvo* 44 (3), 159-165.
- BOROVIĆ, A., KRŠEV, LJ. (1995.): Mikrofiltracija ugušene sirutke, *Mljekarstvo* 45 (2), 79-88.
- BOŽANIĆ, R. (2000.): Utjecaj vrste i sastava mlijeka na aktivnost intestinalnih bakterija mlijecne kiseline i kakvoću fermentiranih napitaka, Disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ., HERCEG, Z., HRUŠKAR, M. (2002.a): "The quality of plain and supplemented kefir from goat's and cow's milk" 27th IDF World Dairy Congress, Paris, France, 24-27 September 2002.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ. (1999.): Prebionički supstrati i bakterije mlijecne kiseline, *Mljekarstvo*, 49 (1), 27-46.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ. (2001.): Quality of Cow's and Goat's Fermented Bifido Milk during Storage, *Food Technology and Biotechnology* 39 (2), 109-144.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ., DRGALIĆ, I. (2002.b): Kozje mlijeko: karakteristike i mogućnosti, *Mljekarstvo*, 52 (3), 207-237.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ., HERCEG, Z., HRUŠKAR, M. Quality of cow and goat acidophilus milk with different supplementation, *Acta Alimentaria* (u tisku)
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ., HERCEG, Z., HRUŠKAR, M. (2003.): The quality and acceptability of plain and supplemented goat's and cow's milk fermented with kefir culture U: *Fermented Milk. Proceedings of the IDF Seminar on Aroma and Texture of Fermented Milk*, held in Kolding, Denmark, June, 2002., 267-279.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ., MARIĆ, O. (1998.): Utjecaj kozjeg mlijeka na reološka svojstva i mikrobiološku kakvoću jogurta tijekom čuvanja, *Mljekarstvo*, 48 (2), 63-74.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ., MARIĆ, O. (2000.): Utjecaj dodataka koncentrata proteina sirutke na viskoznost i mikrobiološku kakvoću jogurta tijekom čuvanja, *Mljekarstvo* 50 (1), 15-24.
- BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ., PARAT, M. (2001.): Prihvatljivost jogurta i probiotičkog jogurta od kozjeg mlijeka, *Mljekarstvo*, 51 (4), 317-326.
- CARIĆ, M. (1985.): Tehnologija mleka 1., Koncentrovani i sušeni proizvodi, Naučna knjiga, Beograd.
- DeWIT, J.N. (1998.): Nutritional and functional characteristics of whey proteins in food products, *J. Dairy Sci.* 81, 597-608.
- DRGALIĆ, I., TRATNIK, LJ., BOŽANIĆ, R. (2003.): "Growth of probiotic bacteria in reconstituted whey" *European Dairy Congress. Milk and Dairy Products*. Portorož, 15-18. Novembar 2003. Slovenia.
- EARLY, R. (1998.): Liquid milk and cream, U: *The Technology of Dairy Product*, ured. R. Early, Blackie Academic and Professional, London.

- GARRETT, R.H., GRISHAM, C.M. (1995.): *Biochemistry*, International Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, London.
- INVENSYS (2000.): *Membrane filtration and related molecular separation technologies*, International Dairy Books., ured. W. K. Nielsen, APV Systems , Silkeborg, Denmark.
- KRŠEV, LJ. (1989.): *Mikrobi kulture u proizvodnji mlječnih proizvoda*, Udruženje mljekarskih radnika SR Hrvatske, Zagreb.
- KRŠEV, LJ., MAGDALENIĆ, B., TRATNIK, LJ. (1994.a): Rast i aktivnost bakterijske kulture *Propionibacterium shermanii* u obranom mlijeku, retentatu obranog mlijeka i u smjesama retentata obranog mlijeka i retentata demineralizirane sirutke, *Mjekarstvo*, 44 (2), 79-94.
- KRŠEV, LJ., TRATNIK, LJ. (1984.): Mogućnost pripreme fermentiranih mlječnih napitaka na bazi UF sirutke, *Mjekarstvo*, 34 (9), 268-271.
- KRŠEV, LJ., TRATNIK, LJ., BOROVIĆ, A. (1994.b): Rast i aktivnost bakterija *Lactobacillus acidophilus* i *Bifidobacterium bifidum* u retentatu obranog mlijeka i sirutke te mjesavini retentata, *Mjekarstvo*, 44 (1), 3-12.
- LEWIS, M. J. (1994.): Heat Treatment of Milk, U: *Modern Dairy Technology*, Vol. 1, ured. R.K. Robinson, Chapman and Hall, London.
- MARIĆ, O. (1986.): *Primjena ultrafiltracije pri proizvodnji smrznutog mlječnog deserta*, Magistarski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
- MARIĆ, O., CARIĆ, M., BOŽANIĆ, R., TRATNIK, LJ. (1996): Utjecaj koncentrata proteina sirutke na viskoznost jogurta, acidofila te acidofilnog jogurta, *Mjekarstvo*, 46 (2), 91-100.
- MARIĆ, O., KRŠEV, LJ., TRATNIK, LJ. (1988.): Smrznuti jogurt, *Mjekarstvo*, 38 (1), 3-8 .
- MCINTOSH, G.H., ROYLE, P. J., LE LEY, R. K., REGESTER, G. O., JOHNSON, M. A., GRINSTED, R. L., KENWARD, R. S., SMITHERS, G. W. (1998.): Whey Proteins as Functional Food Ingrediens, *Int. Dairy Journal*, 8, 425-434.
- PACKARD V.S. (1982.): *Human Milk and Infant Formula*, Ed. Stewart, G.F., Schweigert, B.S. i Harthorn, J., Academic press, New York.
- PETRIČIĆ, A. (1959.): Iskorišćivanje sirutke sušenjem, *Mjekarstvo*, 9 (9), 197-200.
- PETRIČIĆ, A. (1984.): *Konzumno i fermentirano mlijeko*, Udruženje mljekarskih radnika SR Hrvatske, Zagreb.
- POPOVIĆ-VRANJEŠ, A., VUČIĆ, I.F. (1997.): *Tehnologija sirutke, monografija* Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.
- PORTER, J.W.G. (1987.): The present nutritional status of milk proteins, *J. Soc. Dairy Technol.* 31 (4), 199-208.
- PUHAN, Z., DRIESSEN, F.M., JELEN, P., TAMIME, A.Y. (1994.): Fresh Products-Yoghurt, Fermented Milks, Quark and Fresh Cheese, *Mjekarstvo*, 44 (4), 285-298.
- RENNER, E. (1983.): *Milk and dairy products in human nutrition*, W- Gm H, Volkswirtschaftlicher Verlag, Munchen.
- RYDER, D.N. (1980): Economic considerations of whey processing, *J. Soc. Dairy Technol.* 33 (2), 73-77.

- SAMSON, R.R., MIRTLE, C., McCLELLAND, D.B.L. (1980.): The effect of digestive enzymes on the binding and bacteriostatic properties of lactoferrin and vitamin B₁₂ binder in milk, *Acta Pediatr. Scand.* 69, 517-523.
- SKUDRA, L., BLIJA, A., STURMOVIĆA, E., DUKALSKA, L., ALBOLTINŠ, A., KARKLINA, D. (1998.): Studies on Whey Fermentation Using Lactis Acid Bacteria *L. acidophilus* and *L. bulgaricus*, *Acta Biotechnol.*, 18 (3), 277-288.
- TAMIME, A., BOŽANIĆ, R., ROGELJ, I. (2003.): Probiotički frementirani mlijecni proizvodi, *Mljekarstvo* 53 (2), 111-134.
- TRATNIK, LJ. (1981.): *Precipitacija proteina ugušćene sirutke ultrafiltracijom*, Magistarski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
- TRATNIK, LJ. (1982.): Precipitation of proteins in ultrafiltration, *Mljekarstvo*, 32 (10), 291-312. i nastavak rada :*Mljekarstvo* 32 (11), 323-346.
- TRATNIK, LJ. (1983.): Mogućnost proizvodnje albuminskog sira, *Hrana i ishrana*, 24 (3-4), 91-92.
- TRATNIK, LJ. (1986.): Uloga sirutke u dojenačkoj hrani, *Prehrambeno-tehnološka i biotehnološka revija*, 24 (2-3), 139-144.
- TRATNIK, LJ. (1989): Priprema koncentrata proteina sirutke i prijedlog normative za modifikaciju kravljeg mlijeka u prehrani dojenčadi, Disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
- TRATNIK, LJ. (1992.): Modifikacija kravljeg mlijeka pri proizvodnji hrane za dojenčad *Mljekarstvo*, 42 (3), 221-231.
- TRATNIK, LJ. (1998.): *Mlijeko-tehnologija, biokemija i mikrobiologija*, Hrvatska mljekarska udružba, Zagreb.
- TRATNIK, LJ., BENKOVIĆ, G., BOROVIĆ, A., ŠUBARIĆ, D. (1996.): Production of fresh cheese enriched with ultrafiltered whey proteins, *Milchwissenschaft*, 51 (11) 624-628.
- TRATNIK, LJ., BOŽANIĆ, R. (1996.a): Utjecaj dodanog koncentrata proteina sirutke na rast i aktivnost laktobacila i streptokoka tijekom fermentacije i čuvanja jogurta i acidofila, *Mljekarstvo*, 46 (3), 169-181.
- TRATNIK, LJ., BOŽANIĆ, R. (1996.b): Primjena ultrafiltracije u proizvodnji fermentiranih mlijecnih proizvoda, U: *Fermentirani mlijecni proizvodi u prehrani i dijetetici*, Hrvatska akademija medicinskih znanosti (HAMZ), Zagreb, str. 45-56.
- TRATNIK, LJ., BOŽANIĆ, R. (1999.): "Fermented milk beverages as functional food" *Proceedings of Euro Food Chem X*. Budapest, Hungary, 22-24 September, FECS – Event No. 234, Functional Foods – A new challenge for the food chemists (ed. R. Lasztity, W. Pfannhauser, L. Simon-Sarkadi, S. Tomoskozi), Volume 2, page 220-230.
- TRATNIK, LJ., BOŽANIĆ, R. (2000.): Razvoj i postignuća u proizvodnji funkcionalne mlijecne hrane na području Hrvatske, 34. *Hrvatski simpozij mljekarskih stručnjaka*, Lovran, 8-11. Studeni, 2000.
- TRATNIK, LJ., BOŽANIĆ, R., BENKOVIĆ, G., ŠUBARIĆ, D. (1998.): Mogućnost uklapanja proteina od ultrafiltrirane slatke sirutke u svježi sir, *Mljekarstvo*, 48 (1), 3-14.

- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1984.): Jogurt obogaćen proteinima ultrafiltrirane sirutke, *Mljekarstvo*, 34 (7), 200-203.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1986.): Ultrafiltracija sirutke, *Mljekarstvo*, 36 (9), 273-279. i nastavak rada: Mljekarstvo, 36 (10), 291-297.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1988.): Production of fermented beverages from milk with demineralised whey, *Milchwissenschaft*, 43 (11), 695-698.
- TRATNIK, LJ. KRŠEV, LJ. (1990.a): Utjecaj parametara koncentrirane demineralizirane sirutke i permeata demineralizirane sirutke na efikasnost procesa reverzne osmoze, *Mljekarstvo*, 40 (1), 3-12.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1990.b) : Upotreba koncentrata proteina sirutke u mlječnoj hrani za dojenčad, *Mljekarstvo*, 40 (7), 189-195.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1991.a): Production of Whey Protein Concentrates, *Milchwissenschaft*, 46 (2), 91-94.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1991b.): Ultrafiltracija rekonstituirane demineralizirane sirutke, *Mljekarstvo*, 41 (12), 311-318.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1991.c): Utjecaj različitog sastava mlijeka na svojstva kefira, *Mljekarstvo*, 41 (6), 143-152.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1991.d): Utjecaj sastava mlijeka na svojstvo jogurta, *Prehrambeno-tehnol. biotehnol. rev.*, 29 (1), 5-8.
- TRATNIK, LJ., KRŠEV, LJ. (1992.): Utjecaj sastava i obrade sirutke na djelotvornost procesa ultrafiltracije, *Prehrambeno-tehnol. biotehnol. rev.* 30 (1), 9-16.
- TRATNIK, LJ., MIJATOVIĆ, I., KRŠEV, LJ., ŠLJIVARIĆ, Z. (1988.): Upotreba ionskih izmjenjivača za demineralizaciju slatke sirutke, *Mljekarstvo*, 38 (10), 255-267.
- TRATNIK, LJ., OSTOJIĆ, I. (1993): Prijedlog normativa za pripremu tekuće mlječne hrane za dojenčad, *Mljekarstvo*, 43 (3), 185-194.
- VARNAM, A.H., SUTHERLAND, J.P. (1994.): *Milk and milk products, Technology, chemistry and microbiology*, Chapman and Hall, London.

Adresa autora-Author address:

Prof.dr.sc. Ljubica Tratnik
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
10000 Zagreb, Pierottijeva 6

Prispjelo-Received: 10. 01. 2004.

Prihvaćeno-Accepted: 12. 02. 2004