

# Usporedba sastava i svojstava sirutke proizvedene primjenom različitih tehnoloških postupaka podsiravanja mlijeka

---

**Vučinić, Dragana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University North / Sveučilište Sjever**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:270035>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-14**



*Repository / Repozitorij:*

[University North Digital Repository](#)





**Sveučilište  
Sjever**

**Završni rad br. 36/PREH/2022**

**Usporedba sastava i svojstava sirutke proizvedene  
primjenom različitih tehnoloških postupaka podsiravanja  
mlijeka**

**Dragana Vučinić, 3557/336**

Koprivnica, rujan 2022.godine





# Sveučilište Sjever

**Odjel za Prehrambenu tehnologiju**

**Završni rad br. 36/PREH/2022**

**Usporedba sastava i svojstava sirutke proizvedene primjenom različitih tehnoloških postupaka podsiravanja mlijeka**

**Student**

Dragana Vučinić, 3557/336

**Mentor**

Izv.prof.dr.sc. Irena Barukčić

Koprivnica, rujan 2022. godine

## **Predgovor**

Zahvaljujem se svima koji su bili uz mene od prvog dana moga školovanja što se najviše odnosi na moju obitelj, profesore i kolege s fakulteta.

Posebno bi istaknula mentoricu koja mi je uvelike pomogla oko pisanja završnog rada, zahvaljujem se na svakoj sugestiji, savjetu i izdvojenom vremenu koje ste uložili.

Najviše se zahvaljujem svojoj mami i baki koje su uvijek bile podrška i imale strpljenja jer bez njih danas ne bi bila ovo što jesam.

## **Sažetak**

Sirutka je zeleno-žuta tekućina koja nastaje kao sporedni proizvod pri proizvodnji sira, tj. koagulaciji kazeina. Cilj ovog istraživanja je bio usporediti sastav i svojstva sirutke proizvedene primjenom različitih tehnoloških postupaka podsiravanja mlijeka, a za ispitivanje su korištene kisela sirutka, sirutka dobivena nakon proizvodnje kuhanog sira, albuminska sirutka i slatka sirutka. U radu je opisan sastav i vrste sirutke, te njihova nutritivna i zdravstvena vrijednost. Također je opisano koje su mogućnosti daljnjeg iskorištenja sirutke. Rezultati dobiveni provedbom eksperimentalnog dijela pokazuju da najviši potencijal za daljnju preradu imaju uzorci albuminske, kisele i slatke sirutke, a pregledom dostupnih znanstvenih spoznaja se najekonomičnijim rješenjem smatra prerada u različite napitke.

**Ključne riječi:** sirutka, proteini sirutke, mineralne tvari, mlijeko

## **Popis korištenih kratica**

**BCAA** branched-chain amino acids

**UF** ultrafiltracija

**NF** nanofiltracija

**DF** dijafiltracija

**RO** reverzna osmoza

**ED** elektrodijaliza

**IO** ionska izmjena

**HIV** virus humane imunodeficijencije

**TDS** Total Dissolved Solids

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Sirutka – vrste i klasifikacija .....	2
2.1.1. Sastav sirutke.....	2
2.2. Proteini sirutke .....	4
2.3. Prehrambena i zdravstvena vrijednost sirutke .....	6
2.4. Mogućnost iskorištenja sirutke.....	8
3. MATERIJALI I METODE .....	11
3.1. Materijali .....	11
3.2. Proizvodnja uzoraka sirutke .....	11
3.3. Određivanje pH vrijednosti sirutke .....	14
3.4. Određivanje titracijske kiselosti sirutke .....	15
3.5. Određivanje topljive suhe tvari metodom refraktometrom .....	15
3.6. Određivanje udjela proteina formol titracijom .....	16
3.7. Određivanje udjela mliječne masti acidobutiometrijskom metodom po Gerberu.....	17
3.8. Određivanje udjela laktoze metodom po Luff-Schoorlu .....	18
3.9. Određivanje udjela otopljenih čvrstih tvari (TDS) i električne vodljivost .....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	21
4.1. Rezultati analize sirutke .....	21
5. ZAKLJUČAK .....	26



# 1. UVOD

Sirutka je nusproizvod koji nastaje pri proizvodnji sira i u njoj ostaju visokovrijedni sastojci mlijeka kao što su proteini sirutke, vitamini B skupine, mineralne tvari i mliječni šećer. Sirutka je najpoznatija po tome što je izvor visokovrijednih proteina sirutke koji posjeduju antimikrobna, antitumorna, antioksidativna, antihipertenzivna te imunoaktivna svojstva zbog visokog udjela esencijalnih aminokiselina, osobito cisteina koji je esencijalan za razvoj mozga. Dokazano je kako litra i pol sirutke dnevno može zadovoljiti potrebe odrasle osobe za esencijalnim aminokiselinama i vitaminima B kompleksa te može koristiti u terapiji mnogih bolesti. Sirutka je blag i prirodan napitak, potpuno siguran za upotrebu, zbog čega je prikladna za prehranu i dojenčadi i starijih osoba. Zbog sličnosti majčinu mlijeku može se koristiti kao nadomjestak za mlijeko u prehrani dojenčadi. Sastav i svojstva sirutke ovise o tehnološkom procesu proizvodnje sira te o kakvoći korištenog mlijeka. Prilikom izrade svježeg sira nastaje kisela sirutka postupkom prirodnog zakiseljavanja, a upotrebom sirila u proizvodnji sireva nastaje slatka sirutka. Sirutka se dugo vremena smatrala otpadom i neadekvatno se ispuštala u prirodu putem otpadnih voda. Razvojem industrija nastala je sve veća briga oko odlaganja i iskorištavanja otpada, tako je i došlo do otkrića sirutkinog potencijala i njene blagodati kao nutritivno vrijedna namirnica koja se može iskoristiti u daljnjoj proizvodnji.

U ovom radu cilj je bio usporediti sastav i svojstva sirutke proizvedene primjenom različitih tehnoloških postupaka podsiravanja mlijeka, a za ispitivanje su korištene kisela sirutka, sirutka dobivena nakon proizvodnje kuhanog sira, albuminska sirutka i slatka sirutka. Osim toga cilj je također bio opisati važnost sirutke kao nusprodukta i njeno daljnje iskorištavanje u proizvodnji.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Sirutka – vrste i klasifikacija

Sirutka je zeleno-žuta tekućina koja nastaje kao sporedni proizvod pri proizvodnji sira, tj. koagulaciji kazeina. Ovisno o načinu koagulacije kazeina, nastaje kisela (djelovanjem neke organske kiseline ili bakterija mliječne kiseline) ili slatka sirutka (djelovanjem enzima). U proizvodnji sira, od 100 litara mlijeka nastaje 80-90 litara sirutke [1].

#### 2.1.1. Sastav sirutke

Prema prosječnom sastavu ova dragocjena tekućina sadrži oko 93 % vode, a u nju prelazi i oko 50 % suhe tvari mlijeka. Najveći dio sirutke čini laktoza (4,5 %), nešto manje od 1 % proteini sirutke, a u manjim količinama prisutne su mineralne tvari i vitamini topivi u vodi. U suhoj tvari sirutke laktoze ima 75 % , proteina 14 % , dok masti i mineralne tvari čine 11 % suhe tvari sirutke. Od mineralnih tvari sadrži kalcij, fosfor i magnezij, a od vitamina posebno je prisutan vitamin B2 koji mu daje karakterističnu boju i vrlo je važan za zdravlje kože, kose, noktiju i jetra. Ukupna suha tvar sirutke iznosi oko 6% – 6,5%. Vrsta sirutke ovisi o korištenoj tehnici obrade za uklanjanje kazeina iz mlijeka, pri čemu su dvije glavne vrste sirutke a to su slatka sirutka i kisela sirutka. Sastav sirutke i senzorske karakteristike variraju ovisno o vrsti sirutke (kisela ili slatka), vrsti mlijeka (kravlje, ovčje, goveđe mlijeko, itd.), ovisi o hrani koja se koristi za ishranu životinja, način obrade sira, te ovisi koje je doba godine i stupanj laktacije. Međutim, kemijski sastav sirutke uglavnom varira u odnosu na metodu koristi za njegovu proizvodnju (kisela sirutka ili slatka sirutka) [2].

U modernoj tehnologiji proizvodnje mliječnih proizvoda dobiva se nekoliko vrsta sirutke koje se međusobno razlikuju po fizikalnim, kemijskim i mikrobiološkim svojstvima.

Sirutka od tvrdih, polutvrdih i mekih sireva se izdvaja iz kazeinskog gruša dobivenog enzimskom koagulacijom mlijeka sa standardiziranim udjelom mliječne masti sa primjenom dogrijavanja (36-57°C). Ova sirutka je klasificirana kao slatka sirutka čiji pH iznosi 5,7-6,6. Postoje iznimke za neke sireve poput danskog sira Danbo, gdje sirutka ima pH 5,3.

Slatka sirutka od sirila kazeina je dobivena sinerezom iz kazeinske grude iz obranog mlijeka koje je zgrušano sirištem (30 mL/100L). Ova sirutka je klasificirana kao slatka i ima pH 6,5.

Sirutka od svježih sireva kao što je Quark (kvark) se odvaja cijedenjem ili centrifugalnim separatorima od kazeinske grude (kvark separator). Gruš se dobiva kiselinskom koagulacijom

obranog mlijeka fermentacijom do postizanja pH 4,6, uz mali dodatak sirila (1 mL/100 L) na temperaturi od 20-30°C. Ova sirutka je klasificirana kao kisela i ima pH 4,5.

Sirutka od svježeg sira dobiva se iz kazeinskog gruša nakon mliječno-kisele fermentacije do pH 4,8 na 22-32 °C, pri čemu se može, ali ne mora, dodati manja količina sirila (1 mL/100 L). Dobiveni sirni gruš se nakon rezanja dorađuje zagrijavanjem na 55-57°C. Ova sirutka je klasificirana kao kisela i ima pH 4,5-4,6.

Kisela kazeinska sirutka izdvaja se sinerezom iz kazeinskog gruša dobivenog kiselinskom koagulacijom obranog mlijeka mliječno kiselom fermentacijom do pH vrijednosti 4,6 ili anorganskim kiselinama (0,5M HCl, 0,25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) do pH vrijednosti 4,3-4,4. Dobivena sirutka je klasificirana kao kisela, a ima pH 4,5 ako je dobivena fermentacijom mlijeka, odnosno pH 4,0-4,4 ako nastaje uslijed zgrušavanja anorganskim kiselinama.

Precipitirana deproteinizirana sirutka dobiva se sinerezom iz gruša od obranog mlijeka koji je koaguliran na 90°C uz dodatak 0,03 do 0,2% CaCl<sub>2</sub> i odgovarajuće količine HCl potrebne za postizanje pH vrijednosti 4,6-5,9.

Deproteinizirana sirutka od sira dobiva se iz gruša dobivenog koagulacijom standardiziranog mlijeka octenom kiselinom na 98-100°C. Cijeđenjem gruša dobiva se deproteinizirana sirutka koja je klasificirana kao kisela, pH 4,8-5,2, 15,0-19,4° SH [3].

Osim prema načinu proizvodnje, sirutka se može podijeliti i prema kiselosti pa tako postoje:

1. **Slatka sirutka ili sirutka** s pH višim od 5,8 i titracijskom kiselošću do 12 °SH. To je sirutka od sirila;
2. **Kisela sirutka** koja ima pH niži od 5,8 i titracijsku kiselost veću od 12 °SH. Ova sirutka potječe od proizvodnje kiselih sireva kao što su svježi sir, kvark, skuta, svježi sir i dr., te od proizvodnje kazeina i koprecipitata.

U novije vrijeme sirutka se najčešće svrstava u tri vrste:

1. **Slatka sirutka** koja ima pH 5,8-6,6 i titracijsku kiselost od 4,5-8° SH (0,10-0,20%);
2. **Srednje kisela sirutka** s pH 5,0-5,8 i titracijskom kiselošću od 8-16° SH (0,20-0,40%);
3. **Kisela sirutka** koja ima pH niži od 5,0 i titracijsku kiselost veću od 16 ° SH (0,40%) [4].

## 2.2. Proteini sirutke

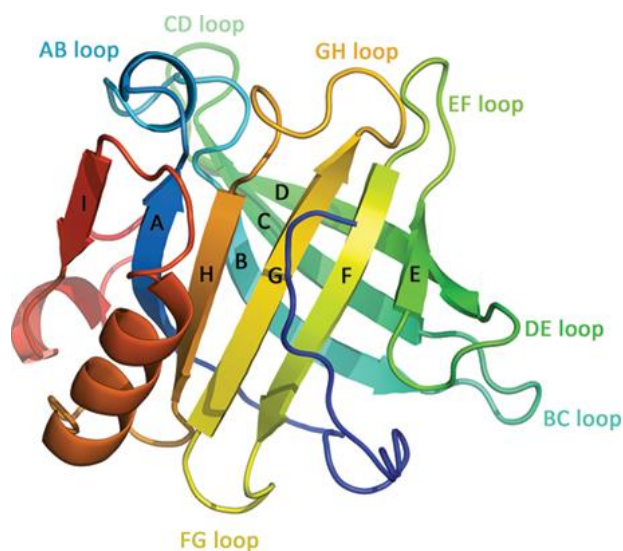
Proteini sirutke čine oko 18 - 20 % ukupnih proteina mlijeka. Po svojoj strukturi proteini sirutke su tipični, kompaktni globularni proteini s poprilično jednakom raspodjelom niza nepolarnih, polarnih, neutralnih te nenabijenih ili nabijenih ostataka aminokiselina. Intramolekularno nabrana struktura ovih proteina je rezultat disulfidnih veza (S-S) između ostataka cisteina, koje su unutar molekule uglavnom prekrivene hidrofobnim ostatcima [5].

Proteine sirutke najvećim dijelom čine  $\beta$ -laktoglobulini i  $\alpha$ -laktalbumini (tablica 1). Također sadrže proteoze – peptoni, te imunoglobulini i albumin krvnog seruma ali i manje peptide poput laktoperoksidaze, lizozima, glikoproteina, krvnog transferina i laktorferina [6].

Tablica 1. Udio proteina u različitim vrstama sirutke [7, 8]

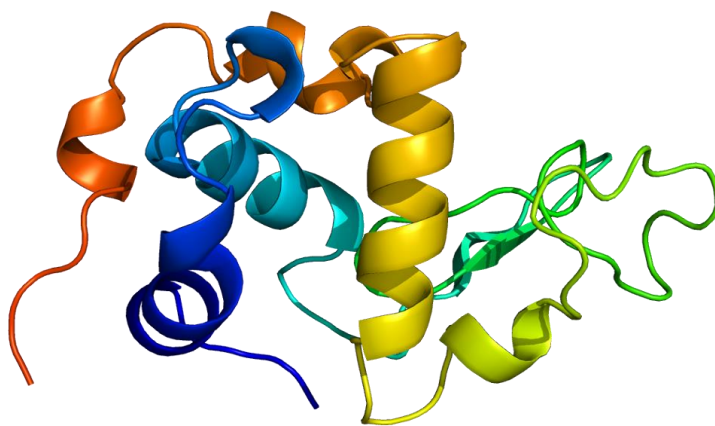
Proteinska frakcija	Udio u ukupnim proteinima sirutke (%)	Prosječna koncentracija u sirutki (g/L)
$\beta$ -laktoglobulin	50	3,0
$\alpha$ -laktalbumin	22	0,7
Imunoglobulini	12	0,6
Proteoze peptoni	10	1,4
Albumin krvnog seruma	5	0,3
Ostalo	1	-
Ukupni proteini sirutke	100	6,0

**$\beta$ -laktoglobulin** (slika 1) je najzastupljeniji protein sirutke i sa prosječnom koncentracijom od oko 3 g/L čini 50-55% ukupnih proteina sirutke.  $\beta$ -laktoglobulin je mali globularni protein čiji monomer sadrži 162 aminokiseline, a izoelektrična točka mu varira između pH 5,2 - 5,5.  $\beta$ -laktoglobulin pripada skupini proteina lipokalina, koji je omotan tako da je 8 antiparalelnih  $\beta$ -nabranih ploča formiranih oko središnje šupljine, čaške. Kuglasti amfifilni protein je sposoban adsorbirati na granici voda-ulje. Smanjuje graničnu napetost i stabilizira formiranje filma na sučelju.  $\beta$ -laktoglobulin se razvija na faznoj granici i formira intermolekularne asocijacije, bilo hidrofobnim interakcijama ili disulfidnim (S-S) mostovima [9].



Slika 1.  $\beta$ -laktoglobulin [10]

**$\alpha$ -laktalbumin** (slika 2) je monomerni protein i drugi najzastupljeniji u sirutki. Također, ima svojstva emulgiranja i stabilizacije te sudjeluje s  $\beta$ -laktoglobulinom u S-S vezivanju i stvaranju filma na granici faza. Sastoji se od 123 aminokiseline.  $\alpha$ -laktalbumin je najotporniji protein sirutke na djelovanje topline jer veže jedan ion  $\text{Ca}^{2+}$  po molu. Pri  $\text{pH} < 5$  gubi sposobnost vezanja Ca iona i znatno je osjetljiviji na toplinsku denaturaciju [11].



Slika 2.  $\alpha$ -laktalbumin [10]

**Proteini** sirutke veoma su hidrofilni, pa su za razliku od kazeina stabilniji na utjecaj kiseline ili enzima i zbog toga ostaju u otopini. Naime, proteini sirutke dosta su termolabilni za razliku od termostabilnog kazeina, pa oni koaguliraju pod utjecajem topline. Denaturacija sirutkinih proteina započinje već na temperaturi iznad  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Doduše, koagulacija većine sirutkinih proteina počinje pri zagrijavanju sirutke na temperaturu od  $90 - 95\text{ }^{\circ}\text{C} / 10 - 20$  minuta [12].

Sirutkini proteini imaju profile aminokiselina koji se dosta razlikuju od kazeina; imaju manji udio Glu i Pro, ali veću frakciju aminokiselinskih ostataka koji sadrže sumpor (tj. Cys i Met).

Oni su defosforilirani, lako se denaturiraju toplinom, neosjetljivi su na  $Ca^{2+}$  i podložni su stvaranju intramolekularnih veza preko disulfidnih mostova između Cys-sulfhidrilnih skupina. Sadržaj proteina u kiseloj i slatkoj sirutki je vrlo sličan; međutim, količina slobodnih aminokiselina može varirati i ovisiti o stupnju hidrolize kazeina tijekom proizvodnje sira. Dakle, količina slobodnih aminokiselina u slatkoj sirutki je oko 4 puta veća, a u kiseloj sirutki čak 10 puta veća nego u mlijeku [13].

Proteini sirutke imaju dobra funkcionalna svojstva, poput dobre topljivosti, viskoznosti, sposobnosti želiranja i emulgiranja, njihovi se koncentracije upotrebljavaju u prehrambenoj industriji. Proteini sirutke probavljiviji su od kazeina pa se koriste u proizvodnji hrane za dojenčad te u svrhu povećanja hranjive vrijednosti, ne samo mliječnih, već i brojnih drugih prehrambenih proizvoda [14].

Također, imunoglobulin i drugi glikoproteini (laktoferin, transferin) i enzimi (lizozim, laktoperoksidaza) su vrlo važni čimbenici koji pridonose ljudskom imunoaktivnom sustavu. Imaju antimikrobna svojstva i mogu smanjiti ili inhibirati alergijsku reakciju [15].

### **2.3. Prehrambena i zdravstvena vrijednost sirutke**

Jedna litra sirutke može zadovoljiti dnevne potrebe odrasle osobe za vitaminima B-kompleksa. Energijska vrijednost sirutke iznosi oko 1075 kJ/kg, a srednja hranjiva vrijednost iznosi oko 590 kJ (140 kcal) produktivne energije [16]. Antioksidativno djelovanje sirutke bazirano je na visokom sadržaju i bioiskoristivosti aminokiseline cisteina koji pomaže u sintezi glutaciona (GSH). Sastav slatke i kisele sirutke je jako sličan, osim što kisela sirutka sadrži više kalcija i slobodnih aminokiselina i ima duži rok trajanja. Proteini sirutke su najvrjedniji proteini za ljudsko zdravlje (albumini i globulini). Lako su probavljivi i u potpunosti se iskorištavaju u ljudskom tijelu, zbog čega ih mnogo koriste sportaši. Proteinski prašci na bazi sirutke sve se više pojavljuju na tržištu. Proteini sirutke ne izazivaju alergije, potiču izgradnju mišića, poboljšavaju imunitet, snižavaju krvni tlak i kolesterol u krvi te mogu djelovati protiv raka. Laktoza koja se nalazi u sirutki potiče crijevnu peristaltiku i poboljšava probavu, poboljšava apsorpciju kalcija i fosfora te ne utječe na nastanak karijesa, sprječava rast štetnih bakterija u crijevima. Možemo reći da je sirutka dragocjena tekućina ili napitak, ili da je prava blagodat za ljudski organizam jer je hranjiva, pomaže u regulaciji probave, a zbog kvalitetnih vitamina, aminokiselina, enzima i sl. izvrsna je za zdravlje i razvoj. Regenerira stanice, potiče rad bubrega, jetre i žuči, ubrzava čišćenje organizma i

odbacuje nakupljene toksine iz organizma. Zbog niske pH vrijednosti brzo dopire u sve organe gdje nadoknađuje razne nedostatke. Sprječava osteoporozu, uklanja naslage na zubima i sprječava karijes. Sirutka potiče lučenje serotonina i tako smanjuje osjećaj stresa i kroničnog umora. Sadrži i alfa-laktalbumin, koji je bogat esencijalnom aminokiselinom triptofanom, poznatom po tome da regulira san i poboljšava raspoloženje. Važna je za sintezu enzima u jetri i drugim organima. Sadrži više vrsta enzima uključujući hidrolaze, transferaze, lipaze i proteaze. Laktoperoksidaza je važan enzim koji katalizira određene biokemijske procese, uključujući redukciju vodikovog peroksida. Sirutka je prirodni lijek za jetru. Preporuča se za korištenje kod problema s masnom jetrom, oštećene jetre zbog virusnih bolesti, a posebno kod jetre opterećene prekomjernom konzumacijom alkohola i masne hrane. Ovaj napitak sadrži beta-laktoglobulin, koji opskrbljuje tijelo aminokiselinama zvanim BCAA, koje pomažu kod kroničnih bolesti jetre i pomažu osobama s cirozom da žive dugovječnije i kvalitetnije. Terapija traje dosta dugo i sastoji se u dnevnoj konzumaciji najmanje pola litre sirutke, po mogućnosti i više. BCAA aminokiseline razgranatog lanca iz sirutke iznimno su učinkovite u izgradnji mišića. Omjer pojedinačnih aminokiselina u sirutki i ljudskim mišićima pokazuje da prehrana sirutkom osigurava odgovarajuću aminokiselinu potrebnu za sintezu proteina mišićnog tkiva. Sirutka sadrži visoku razinu glutamina, najzastupljenije slobodne aminokiseline u tijelu. Lako se pretvara u glukozu. Glutamin je također vitalno važan u izgradnji mišića. Ako se ne unese dovoljno hranjivih tvari, tijelo ih uzima iz mišićnog tkiva. Nadomjestak glutamina sprječava gubitak mišićne mase. Sirutka sadrži dosta malo kalorija pa se samim time preporučuje za gubljenje viška kilograma, za regulaciju povišenog kolesterola i triglicerida, za čišćenje i regeneraciju organizma te za osvježanje tijekom vrućih ljetnih dana. [17] Proteini sirutke sadrže esencijalne aminokiseline, antioksidanse i bioaktivne peptide pa se zbog toga koriste u prehrani kako bi se regulirale bolesti izazvane neravnotežom metabolizma. Prehrana koja sadrži proteine sirutke odnosno laktoferin i  $\beta$ -laktoglobulin sprječava nastajanje tumora u probavnom sustavu. Laktoglobulin i laktoperoksidaza pružaju zaštitu kostiju i sprječavaju nastanak bolesti koštanog tkiva kao što je npr. osteoporozu. Razna klinička istraživanja dokazala su da sirutka povoljno utječe kod liječenja raka, HIV-a, hepatitisa B i kardiovaskularnih bolesti [18].

## 2.4. Mogućnost iskorištenja sirutke

Sirutka se dugi niz godina smatrala otpadom kod proizvodnje mliječnih proizvoda te su proizvođači tragali za najekonomičnijim metodama njezinog zbrinjavanja. To je uglavnom podrazumijevalo izlivanje sirutke u rijeke i jezera, izlivanje u kanalizaciju te korištenje za stočnu hranu. Raznim istraživanjima došlo se do zaključka da je sirutka nutritivno bogata i da se može koristiti u raznim industrijama. U današnje vrijeme se bilježi konstantan porast proizvodnje mlijeka u svijetu, koji iznosi otprilike 2% godišnje. Usporedo s time raste i količina mlijeka prerađenog u sir, a 2007. godine je dosegla brojku od 87,1 milijuna tona [32]. Pri proizvodnji jednog kilograma sira nastaje otprilike 9 litara sirutke pa tako primjerice veliki pogoni mogu proizvesti i oko milijun litara sirutke dnevno [19]. Sukladno tomu je i količina nastale sirutke u kontinuiranom porastu pa se može reći kako je sirutka glavni i količinski najznačajniji sekundarni proizvod mljekarske industrije. Primjenom suvremenih metoda koncentriranja sirutke bez toplinske obrade kao što su ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF), dijafiltracija (DF), reverzna osmoza (RO), elektrodijaliza (ED) i ionska izmjena (IO) omogućili su proizvodnju koncentrata i izolata proteina sirutke koji imaju široku primjenu ne samo u prehrambenoj industriji već i u farmakologiji.

Kod prerade tekuće sirutke postoje problemi kao što su kvarljivost i relativno mali udio suhe tvari. Zbog podložnosti sirutke mikrobiološkom kvarenju nužna je njena termička obrada, odnosno pasterizacija. Međutim, budući da je većina proteina termolabilna, počinju se denaturirati, tako da tijekom uobičajene toplinske obrade (72 °C / 15 - 20 s) dio prisutnih proteina se taloži. Relativno visok udio mineralnih tvari predstavlja problem jer sirutka dobiva slano-trpki okus, a najizraženiji je kod kisele sirutke koja sadrži veću količinu otopljenih mineralnih tvari, što u proizvodnji napitaka od sirutke dovodi do grudičavosti i kiselosti završnog proizvoda. Iako postoje određene poteškoće kod prerade, proizvodnja napitaka od sirutke pokazala se najekonomičnijim načinom prerade sirutke.

Do danas su razvijeni razni načini prerade sirutke, a tri su osnovna područja iskorištavanja sirutke [16] od namjene za ljudsku prehranu, za stočnu hranu i pa do različitih primjena u tehnološke svrhe.

U prehrambenoj industriji sirutka se koristi u proizvodnji raznih vrsta napitaka koja su podijeljena na fermentirana, ne fermentirana, alkoholna, dijetalna pića i napitke za sportaše. Osim za napitke sirutka se prerađuje u prah koji se dalje koristi u prehrambenoj industriji u svrhu aromatizacije proizvoda. Proteini sirutke zadržavaju vodu i kontroliraju strukturu



proizvoda i zbog toga se koriste kod proizvodnje raznih deserata, kao zgušnjivač kod juha, te dodatak kod dječje hrane i u proizvodnji mesnih prerađevina.

**Bezalkoholni napitci** uglavnom se proizvode iz tekuće sirutke i voćnih dodataka koji iznose od 5-20 %, a najčešći dodaci su citrusno i tropsko voće jer upravo te arome uspijevaju najbolje prikriti nepoželjni okus i miris sirutke. Osim citrusa i tropskog voća neki proizvođači koriste jagodasto i bobičasto voće, med, žitarice kakao prah i arome [20]. Problem koji se javlja kod proizvodnje ovakve vrste napitaka je interakcija proteina sirutke i sastojaka koji su dodani gdje dolazi do nakupljanja taloga [21]. Dodatkom hidrokoloida i drugih stabilizatora i emulgatora, reducira se nastanak taloga. Kako bi se postigla optimalna senzorska svojstva, ali i povećala prehrambena i zdravstvena vrijednost, napitak se često podvrgava fermentaciji [20].

**Alkoholni napitci** od sirutke dijele se na napitke sa malim sadržajem alkohola (do 1,5%), sirutkino pivo i sirutkino vino. Kako bi se proizveo napitak sa malim udjelom alkohola, potrebno je provesti ukupnu deproteinizaciju i fermentaciju kvascima kao što su *Kluyveromyces fragilis* i *Saccharomyces lactis*. Sirutkino pivo moguće je proizvesti sa ili bez dadataka slada, kao pivo koje je obogaćeno mineralnim tvarima ili kao napitak koji sadrži škrobne hidrolizate i vitamine. Sirutkino vino sadrži 10-11% alkohola i aromatizira se aromama voća [20].

**Sirutka u prahu** dobiva se uklanjanjem vode iz tekuće sirutke. Postoji slatka sirutka u prahu, kisela sirutka u prahu, demineralizirana sirutka u prahu i sirutka u prahu bez laktoze. Slatka sirutka u prahu upotrebljava se u mljekarskoj industriji za nadoknadu jednog dijela mlijeka u prahu, u pekarstvu za proizvodnju kruha, kolača, preljeva, keksi i slično. Kisela sirutka u prahu upotrebljava se u nešto manjim količinama zbog svog kiselog mirisa, a upotrebljava se u proizvodnji sira Ricotta kako bi se postigao meki gruš pri višim temperaturama. Također se upotrebljava u proizvodnji pikantnih umaka i voćnih kiselih napitaka [22].

Aminokiseline leucin, izoleucin i valin pozitivno utječu na obnovu mišića kod sportaša, pa se zbog toga proteini sirutke iskorištavaju za proizvodnju napitaka za sportaše.

Sirutka se nekada davno koristila kao prirodno gnojivo u ekološkoj proizvodnji jer sadrži dušik, fosfor, sumpor, kalcij, natrij, magnezij, laktozu i proteine koji potiču rast biljaka. Međutim, u svrhu očuvanja ekološke ravnoteže i zdrave životne sredine, u razvijenim zemljama je danas zabranjeno odbacivanje sirutke u vodotoke, na zemljišta i slično [23].

Proteini sirutke se koriste u kozmetičkoj industriji za proizvodnju krema, sapuna i losiona zbog svoje sposobnosti vezanja vode i stvaranja pjene. Protein laktoferin se pokazao pogodan kod dermatitisa jer ima protuupalno djelovanje [24].

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Materijali

U ovom istraživanju su korišteni uzorci slatke, kisele, albuminske i slane sirutke dobivene kako je opisano u nastavku. Za proizvodnju uzoraka kisele, slatke i slane sirutke korišteno je pasteurizirano, homogenizirano konzumno mlijeko s 3,2 % mliječne masti proizvođača Dukat d.d. (Zagreb, Hrvatska). Za proizvodnju albuminske sirutke korištena je sirutka u prahu proizvođača Sirela d.d. (Bjelovar, Hrvatska) koja je sadržavala 73–75% laktoze, 11–14% proteina, 7–10 % pepela, do 6% vode te do 1 % mliječne masti u suhoj tvari.

#### 3.2. Proizvodnja uzoraka sirutke

**Slatka sirutka** proizvedena je enzimskom koagulacijom mlijeka uz dodatak sirila, starter kulture i kalcijevog klorida ( $\text{CaCl}_2$ ). Volumen od 2 L mlijeka je zagrijan na temperaturu između 35 i 38°C, te mu je uz konstanto miješanje dodano 1 % (v/v) starter kulture (LYO 100 DCU, Danisco, Danska) koja je prethodno pripremljena sukladno uputama proizvođača. Mlijeku je potom uz konstantno miješanje i dodana odgovarajuća količina  $\text{CaCl}_2$  koja je odvojena na analitičkoj vagi (AB104, Mettler Toledo, SAD). Potrebna količina  $\text{CaCl}_2$  izračunata je prema uvriježenom omjeru 30 g koji se dodaje na 100 L mlijeka.

Na kraju je dodano tekuće sirilo (Siris, Medimon, Split) jakosti 1:1000 čija je količina izračunata prema izrazu

$$V_{\text{sirilo}} (L) = V_{\text{mlijeka}} (L) \times 37 / X \times t \quad (1)$$

t = vrijeme trajanja podsiravanja (30 min) [20]

Potrebna količina sirila razrijeđena je u toploj vodi u omjeru 1:10 [21] te uz konstantno miješanje dodana mlijeku za podsiravanje. Zatim je posuda s tako pripremljenim mlijekom stavljena u termostat (3U1 Blok, Inko, Zagreb, Hrvatska) podešen na 37°C i ostavljena da koagulira u narednih 30 min. Dobiveni gruš je nakon završene faze koagulacije izrezan na kockice i ostavljen preko noći na cjedilu s gazom kako bi se što više sirutke izdvojilo. Gruš je povremeno miješan, a izdvojena sirutka je prikupljana u posudu položenu ispod cjedila.

a)

b)

c)



Slika 3. Proizvedeni slatki gruš nakon vađenja iz termostata (a), nakon rezanja (b) i prilikom cijedenja (c) (vlastita fotografija)

**Kisela sirutka** proizvedena je kiselinskom koagulacijom mlijeka temperiranog na 35 °C izravnim dodatkom limunske kiseline uz lagano miješanje do postizanja pH-vrijednosti 4,6. Nakon što je navedena pH vrijednost postignuta, posuda sa zgrušanim mlijekom je ostavljena 10 minuta da odstoji i izdvoji se sirutka, a potom je provedeno dogrijavanje do 45 °C uz konstantno miješanje kako dodatno izdvojila sirutka. Dobiveni gruš je potom ohlađen i ocijeđen preko cjedila, a izdvojena sirutka prikupljena u posebnu posudu te dalj čuvana na hladnom do analiza.

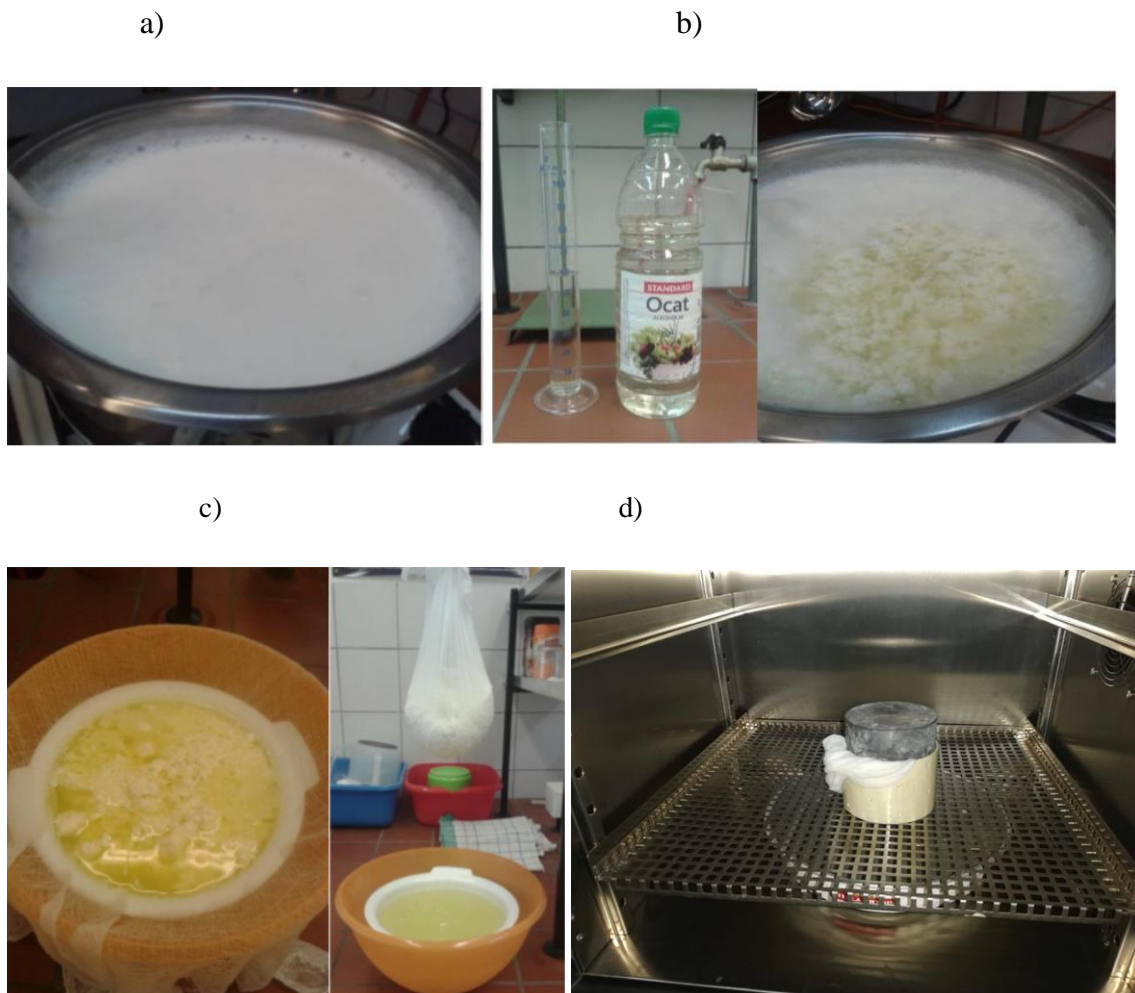


Slika 4. Proizvedeni kiseli gruš (vlastita fotografija)

**Slana sirutka** je dobivena proizvodnjom kuhanog sira gdje je primijenjen kombinirani način koagulacije mlijeka primjenom kiseline (konzumni ocat) i povišene temperature.

Za proizvodnju kuhanog sira korišteno je 3 L svježeg nepasteriziranog mlijeka. Mlijeko se zagrijavalo dok nije postiglo temperaturu od oko 95 °C te ga je bilo potrebno miješati kako

ne bi zagorjelo. Kada je mlijeko postiglo željenu temperaturu lonac je stavljen sa strane i dodano je 70 mL alkoholnog octa uz miješanje do pojave gruša. Dobiveni gruš se zatim posolio sa 60 g soli (2%) i sve se dobro promiješalo nakon čega je slijedilo cijedenje u vlažnoj gazi i stavljanje u kalup pod opterećenje utega kako bi se sirutka odvojila od gruša.



Slika 5. Kombinirana koagulacija mlijeka toplinom i kiselinom: mlijeko zagrijano na 95°C (a), koagulirano mlijeko nakon dodatka octa i soli (b), cijedenje gruša (c) i cijedenje sira u kalupu (d) (Vlastita fotografija)

**Albuminska sirutka** proizvedena je tako da je od sirutke u prahu pipremljeno 2,0 L 12 %-tne otopine sirutke. Dobivena otopina se uz konstantno polagano miješanje zagrijala na temperaturu od 50 – 60 °C te je zatim dodano 10 % (v/v) mlijeka predgrijanog na otprilike 40°C. Nakon dodatka mlijeka, smjesa je dobro promiješana, dodano je 0,1 % (w/v) natrijevog klorida (NaCl) i 0,4 g/L CaCl<sub>2</sub> te je dalje zagrijavano do 90-95 °C. Kad je željena temperatura postignuta, održavana je kroz 10-20 minuta uz konstantno miješanje sirutke kako ne bi došlo do zagorijevanja. Dobiveni gruš je pažljivo prenesen na fina cjedila i ocijeđen, a sirutka se prikupila u posebnu posudu, ohladila i čuvala na hlandom do daljnjih analiza.



Slika 6. Albuminski gruš (vlastita fotografija)

### 3.3. Određivanje pH vrijednosti sirutke

Parametar pH vrijednost predstavlja negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u otopini te je mjerilo za aktivnu kiselost svježeg mlijeka. Koncentracija vodikovih iona najčešće se mjeri pH-metrom ili titracijskim metodama [25].

Za potrebe izrade ovog završnog rada, pH vrijednost je određena laboratorijskim pH metrom (pH3110, WTW, Weilheim, Njemačka). Elektroda pH-metra prvo se ispere destiliranom vodom i posuši staničevinom. Prije početka provođenja analize provedena je kalibracija elektrode pH metra prema uputama proizvođača. Elektroda se zatim lagano uroni u čašu s uzorkom sirutke te se očita pH vrijednost. Zatim se elektroda dobro ispere destiliranom vodom, posuši staničevinom te uroni u otopinu kalijevog klorida (KCl-) do sljedeće upotrebe [26].



Slika 7. pH metar ( Vlastita fotografija)

### 3.4. Određivanje titracijske kiselosti sirutke

Određivanje titracijske kiselosti definira se kao mjerenje puferske sposobnosti. Titracijska kiselost određuje se titracijom sirutke s otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) određenog molariteta uz indikator fenolftalein. Metoda po Soxhlet-Henkelu u Republici Hrvatskoj predstavlja referentnu titracijsku metodu za određivanje stupnja kiselosti mlijeka i mliječnih proizvoda. Rezultati se izražavaju u stupnjevima po Soxhlet-Henkelu (°SH). U ovom istraživanju korištena je metoda koju su opisali Božanić i sur. [26].

#### Postupak:

U dvije Erlenmeyerove tikvice otpipetira se po 20 mL sirutke. Prva Erlenmeyerova tikvica služi kao standardna boja do koje je bilo potrebno titrirati, a pripremljena je tako da je u uzorak sirutke dodano 1 mL kobaltovog sulfata. U drugu tikvicu otpipetirano je 1 mL 2% fenolftaleina i zatim se titriralo s 0,1 M otopinom NaOH do pojave crvenkaste boje (kao u tikvici sa standardnom bojom) koja je stabilna 1 minutu i nakon toga je očitani volumen (mL) NaOH utrošen prilikom titracije.

Titracijska kiselost se dalje računa po formuli:

$$(^{\circ}SH) = a \times f \times 2 \quad (2)$$

gdje je:

a - 0,1 M NaOH mL utrošenih za neutralizaciju 20 mL sirutke

f - faktor 0,1 M otopine NaOH = 1

### 3.5. Određivanje topljive suhe tvari metodom refraktometrom

Refraktometrija se kao analitički postupak temelji na fizikalnom zakonu loma svjetla, prema kojem se zraka svjetla, prelazeći iz jedne prozirne tvari u drugu, lomi pod određenim kutom na razdjelnoj graničnoj ravnini, u kojoj se te dvije tvari dodiruju. Taj kut se naziva indeks loma, uz standardne je uvjete temperature i gustoće prozirnih tvari konstantne veličine, a mjeri se u kutnim stupnjevima. Topljiva suha tvar može se odrediti ručnim refraktometrom [27].

Za određivanje suhe tvari u sirutki korišten je digitalni refraktometar Pocket 3830 (Atago, Japan). Prije samog mjerenja potrebno je kalibrirati refraktometar sa destiliranom vodom koju



je nakon toga potrebno dobro posušiti. Kada je kalibriranje gotovo, kapaljkom se nanese se 2-3 kapi i pritisne se gumb Start, pričekava se nekoliko sekundi i zatim se očitava rezultat. Za svako iduće mjerenje potrebno je ponoviti postupak kalibriranja.



Slika 8. Digitalni refraktometar (vlastita fotografija)

### 3.6. Određivanje udjela proteina formol titracijom

Formolna titracija (Schultzova metoda) je metoda za određivanje udjela proteina u mlijeku i sirutki koja se temelji na principu da dodani formalin veže dio aminoskupina iz proteina mlijeka te se oslobodi kiseli dio koji se može odrediti titracijom. Utrošak lužine je proporcionalan količini proteina. Sirutka se mora neutralizirati prije dodatka formalina i iz tog razloga se rade dvije titracije. Broj utrošenih mililitara 0,1 M NaOH u drugoj titraciji daje formolni broj [19].

#### Postupak:

U 2 Erlenmeyerove tikvice od 100 mL otpipetra se 50 mL mlijeka (sirutke). U prvu tikvicu doda se 0,2 mL 0,0025%-tne otopine fuksina, a u drugu tikvicu 0,5 mL 1%-tne otopine fenolftaleina. Zatim se u obje tikvice doda 2 mL zasićene otopine Na-oksalata. Nakon 2 minute sadržaj druge tikvice titrira se s 0,1 M NaOH do boje otopine u prvoj tikvici. Zatim se u drugu tikvicu doda 10 mL 36%-tne otopine formalina. Nakon 1 minute otopina u drugoj tikvici se titrira sa 0,1 M NaOH do boje otopine u prvoj tikvici [26].

Račun:

$$\text{Udio proteina (\%)} = A \times 0,338 \quad (3)$$



gdje je:

A = utrošak mL NaOH pri drugoj titraciji

0,338 je empirijski faktor

### **3.7. Određivanje udjela mliječne masti acidobutirometrijskom metodom po Gerberu**

Mliječna mast ubraja se u najvrijednije sastojke mlijeka je. Kako bi se postigla brzina, točnost, jednostavnost, jeftinoća i praktična točnost, najbolje se pokazala butirometrijska metoda po Gerberu, nazvana po N. Gerberu koji ju je objavio 1892. godine. To je najraširenija metoda za određivanje udjela mliječne masti, a zbog upotrebe kiseline Gerberova se metoda još zove i acidobutirometrijska metoda. Danas se ova metoda koristi za mali broj uzoraka ili u znanstvenim analizama, zbog visoke točnosti [27]. Gerberova metoda se temelji na kemijskom otapanju kazeina i zaštitne opne kuglica mliječne masti primjenom koncentrirane sumporne kiseline, pri čemu se u reakcijskoj smjesi koristi i izoamilni alkohol kako bi se smanjila površinska napetost i pospješilo razdvajanje masne i vodene faze. Reakcijska smjesa se potom centrifugira pri 65 °C u trajanju 5 min pri čemu se mliječna mast, koja je lakša odnosno manje gustoće, pod utjecajem centrifugalne sile izdvoji na vrhu, dok vodena faza ostaje u tijelu butirometra [26].

#### **Postupak :**

Metoda se temelji na kemijskom otapanju proteina mlijeka (kazeina) i zaštitne opne globula mliječne masti sumpornom kiselinom. Radi lakšeg odvajanja mliječne masti dodaje se 18 izoamilni- alkohol koji smanjuje površinsku napetost, odnosno služi za razdvajanje masne i vodene faze. Mast se odvoji centrifugiranjem, a količina se očitava na skali butirometra pri točno određenoj temperaturi (65 °C). U butirometar se otpipetira 10 mL koncentrirane sumporne kiseline, zatim 10 mL sirutke i na kraju 1 mL izoamilnog- alkohola. Butirometar se začepi, a sadržaj se promiješa okretanjem butirometra sve dok svijetlo smeđa boja otopine ne promijeni boju u tamno smeđu, što je znak završetka reakcije i mućkanja. Budući da se miješanjem sirutke i sumporne kiseline butirometar jako zagrijava (preko 90 °C), butirometar je potrebno prije mućkanja zamotati u krpu. Butirometar se zatim stavi u centrifugalni separator temperiran na 65 °C na 5 min. Nakon centrifugiranja, očitava se udio mliječne masti na skali butirometra [26].



Slika 9. Uzorci sirutke pripremljeni za centrifugiranje (vlastita fotografija)



Slika 10: Centrifuga za određivanje mliječne masti metodom po Gerberu [29]

### **3.8. Određivanje udjela laktoze metodom po Luff-Schoorlu**

Luff-Schoorl metoda je metoda za određivanje sadržaja reducirajućih šećera u uzorku. Temelji se na redukciji iona bakra (II) u alkalnom okruženju pomoću šećera i naknadnoj povratnoj titraciji reagensa dodanog u suvišku. U analizi hrane ovom se metodom mogu odrediti najvažniji monosaharidi D-glukoza i D-fruktoza kao i najvažniji disaharidi D-laktoza i D-maltoza.

## Postupak :

U tikvicu s brušenim grlom odmjeriti 1 mL uzorka sirutke, dodati 24 mL destilirane vode i 25 mL Luffove otopine. Tikvica se spoji na povratno hladilo i kuha se uz lagano vrenje točno 10 minuta od pojave prve kapljice koja je kapnula u tikvicu. Nakon toga se skine, ohladi se pod mlazom hladne vode, doda se 15 mL 20% otopine kalij jodida i oprezno miješajući se doda 25 mL 25% otopine sulfatne kiseline.

Ekstrahirani jod se titrira sa 0,1 M Na-tiosulfatom sve dok boja uzorka ne prijeđe u žutu, nakon čega se doda 1 mL svježe pripremljene 2 % otopine škroba i nastavlja se sa titracijom Na-tiosulfatom dok tamnoplava boja ne prijeđe u putenastu koja se mora zadržati nekoliko minuta.

Kod računa se u obzir uzima zbroj utrošenog volumena Na-tiosulfata od obje titracije.

Paralelno se radi slijepa proba gdje se umjesto 1 mL uzorka i 24 mL destilirane vode otpipetira 25 mL destilirane vode i dalje se sve radi na isti način kako je prethodno opisano za uzorak [26].

Izračun

$$(x - y) \times f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = z \text{ mL } 0,1 \text{ M } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

gdje je:

x = utrošeni mL 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za slijepu probu

y = utrošeni mL 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za uzorak

z = iz tablice za izračunavanje šećera prema Luff-Schoorluočitaju se mg laktoze u 1 mL uzorka

Tablica 2. Vrijednosti prema Luff-Schoorlovom reagensu za laktozu [26]

0,1M Na-tiosulfat	Laktoza	
	mL	mg
1	3,6	3,7
2	7,3	3,7
3	11,0	3,7

4	14,7	3,7
5	18,4	3,7
6	22,1	3,7
7	25,8	3,7
8	29,5	3,7
9	33,2	3,7
10	37,0	3,8
11	40,8	3,8
12	44,6	3,8
13	48,4	3,8
14	52,2	3,8
15	56,0	3,8
16	59,9	3,9
17	63,8	3,9
18	67,7	3,9
19	71,7	4,0
20	75,7	4,0
21	79,8	4,1
22	83,9	4,1
23	88,0	4,1

### **3.9. Određivanje udjela otopljenih čvrstih tvari (TDS) i električne vodljivost**

Udio otopljenih čvrstih tvari (TDS vrijednost) i električna vodljivost određivani su pomoću laboratorijskog konduktometra (TDS/Conductivity/°C meter with RS-232 CON 200 series, Oacton, Singapur). Postupak mjerenja provodi se uranjanjem sonde u svježe pripremljeni uzorak i očitavanjem vrijednosti na zaslonu konduktometra. Nakon očitavanja, elektroda se ispiru destiliranom vodom te posuši staničevinom. Električna vodljivost izražava se u  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , dok se TDS izražava kao mg otopljenih tvari po litri uzorka. Svaki uzorak mjerio se u dvije paralele. Rezultati su obrađeni u programu Excel (Windows 10).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog istraživanja je bio usporediti sastav i svojstava sirutke proizvedene primjenom različitih tehnoloških postupaka podsiravanja mlijeka, a za ispitivanje su korištene kisela sirutka, sirutka dobivena nakon proizvodnje kuhanog sira, albuminska sirutka i slatka sirutka.

### 4.1. Rezultati analize sirutke

Prema Pravilniku [30] sirutka je sporedni proizvod u proizvodnji sira, a mora sadržavati najmanje 6 % suhe tvari.

Za proizvodnju uzoraka kisele, slatke i slane sirutke korišteno je pasteurizirano, homogenizirano konzumno mlijeko s 3,2 % mliječne masti proizvođača Dukat d.d. (Zagreb, Hrvatska). Za proizvodnju albuminske sirutke korištena je sirutka u prahu proizvođača Sirela d.d. (Bjelovar, Hrvatska) koja je sadržavala 73–75% laktoze, 11–14% proteina, 7–10 % pepela, do 6% vode te do 1 % mliječne masti u suhoj tvari.

Tablicom 3 su prikazane pH vrijednosti uzoraka. Iz rezultata se može vidjeti da je slatka sirutka imala najveću pH vrijednost jer sadrži najmanje kiseline od svih uzoraka, dok kisela sirutka sa najnižom dobivenom pH vrijednošću sadrži najviše kiseline.

Prema literaturnim podacima [1] slatka sirutka ima pH vrijednost od 5,8 – 6,6 što ukazuje da dobiveni rezultat (tablica 3) od 7,09 razlikuju se od standardnih. Međutim, i samo ishodišno mlijeko je imalo nešto višu početnu pH vrijednost (oko 7,3) što se može pripisati sezonskim varijacijama pa je stoga vjerojatno i pH vrijednost slatke sirutke nešto viša u odnosu na uvriježene. Kod ostalih uzoraka nisu uočena odstupanja pH vrijednosti od uvriježenih standarda pa je tako vidljivo da pH slane sirutke u ovom istraživanju iznosi 5,58, a čiji je standard pH oko 5,6. Ispitani uzorak albuminske sirutke ima pH vrijednost 5,43, a po standardima može iznositi od 3,0 do 8,0, dok je zadnji ispitani uzorak bio kisela sirutka sa pH vrijednošću od 5,01 što se neznatno razlikuje od standardnih vrijednosti koje se kreću  $pH \leq 5$ .

Tablica 3. Prikaz prosječnih pH vrijednosti različitih uzoraka sirutke

Uzorak	pH vrijednost
Slatka sirutka	7,09
Slana sirutka	5,58
Albuminska sirutka	5,43
Kisela sirutka	5,01

Osim pH vrijednosti može se odrediti i titracijska kiselost. Razlike u ove dvije metode su da se prilikom određivanja pH mjeri aktivna kiselost odnosno koncentracija vodikovih iona

prisutnih u sirutki nastalih uslijed disocijacije  $H^+$  iona uslijed promjena u ionskoj jakosti, dok se prilikom određivanja titracijske kiselosti mjeri i latentna kiselost koja potiče od momentalno nedisociranih kiselih sastojaka koji imaju veliki puferski kapacitet. Dobiveni rezultati (tablica 4) prikazuju da izmjerena titracijska kiselost metodom po Soxhlet-Henkelu uzoraka sirutke uglavnom obrnuto recipročna pH vrijednost uzoraka, odnosno što je pH vrijednost manja, titracijska je kiselost veća. Iz prikazanih rezultata se može vidjeti da najvišu titracijsku kiselost ima kisela sirutka, a najnižu titracijsku kiselost ima slana sirutka.

Tablica 4. Prikaz titracijske kiselosti uzoraka ( $^{\circ}SH$ )

<b>Uzorak</b>	<b><math>^{\circ}SH</math> vrijednost</b>
Kisela sirutka	93,0
Albuminska sirutka	52,2
Slatka sirutka	25,4
Slana sirutka	19,0

Analitička upotreba refraktometra je višestruka, a najviše se upotrebljava za određivanje kvantitativnog sastava i količine topljive suhe tvari neke sirovine. Određivanje kvantitativnog sastava odnosi se na određivanje postotka neke prirodne tvari u njezinoj vodenoj otopini [31].

Suhu tvar sirutke najvećim dijelom čine laktoza i dušične tvari, a u manjim količinama su prisutne mineralne tvari, mast i kiseline. Tablica 5 prikazuje koliki je udio (%) suhe tvari u ispitivanim uzorcima gdje se vidi da je udio suhe tvari u albuminskoj i slanoj sirutki nešto veći u odnosu na slatku i kiselu sirutku, a razlog tome je što albuminska i slana sirutka imaju veći udio laktoze i mineralnih tvari, odnosno soli u odnosu na slatku i kiselu sirutku. Dobiveni rezultati se podudaraju sa literaturnim podacima [26].

Tablica 5. Udio suhe tvari (%) u uzorcima sirutke

<b>Uzorak</b>	<b>suha tvar (%)</b>
Albuminska sirutka	15,1
Slana sirutka	10,0
Slatka sirutka	6,8
Kisela sirutka	6,6

Određivanje količine proteina titracijskom metodom zahtijevalo je najveću količinu lužine kod uzorak albuminske sirutke kako bi se uzorak neutralizirao, što je dalje ukazalo na najvišu količinu proteina u tom uzorku. Razlog tome je najvjerojatnije činjenica da ova vrsta sirutke sadrži više proteina zbog primijenjenog načina proizvodnje, odnosno korištenja sirutke i mlijeka kao sirovina za proizvodnju gruš, čime je u samom startu povećan udio proteina koji su podvrgnuti zgrušavanju. Osim toga na rezultate ove metode općenito utječe i ljudski faktor. Naime, promjena boje u tikvici kreće se od blago žućkaste do vrlo slabo primjetne ružičaste boje. Promjenu boje za točno određivanje vrlo je teško uočiti i bilo je potrebno ponoviti eksperiment nekoliko puta za isti uzorak zbog prevelike titracije. S obzirom da je tako neznatnu promjenu boje teško uočiti i ovisi o individualnom opažanju osobe koja izvodi pokus, određena odstupanja od rezultata se mogu uzeti u obzir. Nešto veći udio proteina pokazao i uzorak kisele sirutke što bi se moglo pripisati zaostacima kazeina koji su uspjeli difundirati u sirutku tijekom cijedenja gruš, a poznati su inače pod nazivom kazeinska prašina [23].

Iz tablice 6 je vidljivo da udio proteina dobiven navedenom metodom se kreće u rasponu 1,05 – 4,3 % što je izuzetno veliki interval i ukazuje na nedostatke ove metode te potrebu dodatnih ispitivanja nekom prikladnijom analitičkom metodom. Raspone koji se navode u

istraživanjima [28] kreću se od 0,4 do 1,2 % što je znatno manje od dobivenih rezultata iz tablice 6.

Tablica 6. Udio proteina (%) u uzorcima sirutke dobiven formol titracijom

<b>Uzorak</b>	<b>Udio proteina (%)</b>
Kisela sirutka	2,62
Albuminska sirutka	4,30
Slatka sirutka	1,45
Slana sirutka	1,05

Mliječna mast iz mlijeka uglavnom se zadržava u siru, ali mali dio ostane u sirutki. Mliječna mast koja prelazi u sirutku bolje je raspršena i sadrži veći postotak manjih globula jer se veće globule zadrže u siru. Udio mliječne masti različit je za svaku vrstu sirutke, tako može biti da je količina mliječne masti gotovo i ne postojeća u određenim vrstama, dok se kod nekih nalazi i do 1,5 %. Postotak mliječne masti ovisi o vrsti mlijeka i načinu podsiravanja koje se koristilo za proizvodnju, što znači ako mlijeko ima veći udio mliječne masti i sirutka će imati isto [1].

U tablici 7 su prikazani podaci dobiveni Gerberovom metodom određivanja mliječne masti gdje se vidi da albuminska sirutka ima najveći udio mliječne masti dok kisela sirutka gotovo da i nema mliječne masti u svom sastavu. Ovakvi rezultati su očekivani za albuminsku, slanu i kiselu sirutku jer su skladu sa dosadašnjim istraživanjima, dok slatka sirutka ima nešto veći postotak mliječne masti od očekivanog što ukazuje da je sirovina odnosno mlijeko imalo nešto veći udio mliječne masti [1].

Tablica 7. Udio mliječne masti (%) u uzorcima sirutke

<b>Uzorak</b>	<b>Udio mliječne masti (%)</b>
Albuminska sirutka	1,4
Slatka sirutka	1,2
Slana sirutka	0,5
Kisela sirutka	< 0,1



Ukupne otopljene tvari ili TDS (engl. Total Dissolved Solids) su u vodi otopljene anorganske soli. Otopljene tvari u vodi mogu utjecati na njen okus pa tako utječu i na okus sirutke jer se voda koristi u proizvodnji sira i sirutke. Ovisno o vrsti sirutke mijenja se vrijednost TDS-a, pa tako što je sirutka bogatija mineralnim tvarima TDS će biti veći, što se može vidjeti u tablici 8. Količina ukupnih otopljenih tvari određena je pomoću električne vodljivosti.

Električna vodljivost vode je sposobnost vode da provodi električnu energiju. Ta sposobnost ovisi o prisutnosti iona, o njihovoj ukupnoj koncentraciji, o pokretljivosti i valenciji iona i o temperaturi mjerenja. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobri vodiči. Nasuprot tome, molekule organskih spojeva, koje se ne razgrađuju u vodenj otopini, vrlo slabo provode električnu energiju. Prema istraživanjima [23] električna vodljivost sirutke iznosi u prosjeku  $6,78 \pm 0,30$  mS/cm, što je znatno više od dobivenih rezultata istraživanja koji su navedeni u tablici 8. U stručnoj literaturi ne postoje konkretne vrijednosti električne vodljivost sirutke, ali postoje za mlijeko i obično se kreće u rasponu od 4,0 do 5,3 mS/cm Također kao i kod TDS-a što je veća količina otopljenih soli u sirutki električna vodljivost je veća što se vidi u tablici 8.

Tablica 8. Udio otopljenih čvrstih tvari (TDS) i električna vodljivost

<b>Uzorak</b>	<b>Električna vodljivost (<math>\mu</math>S/cm)</b>	<b>TDS (mg/L)</b>
Albuminska sirutka	1851	2020
Kisela sirutka	2200	1101
Slatka sirutka	3190	1570
Slana sirutka	13570	6780

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja i dobivenih rezultata moguće je izvesti sljedeće zaključke:

1. Slatka sirutka ima najvišu pH vrijednost jer sadrži najmanje kiseline, a slijede je sirutka od kuhanog sira, albuminska sirutka te kisela sirutka koja je očekivano najveće kiselosti te u skladu s time ima najnižu pH.
2. Najvišu vrijednost titracijske kiselosti također ima kisela sirutka, a zatim slijede albuminska, slatka i slana sirutka.
3. Suha tvar ovisi o vrsti upotrijebljene početne sirovine te načinu koagulacije pa tako albuminska sirutka ima najveći udio suhe tvari, nakon čega slijede sirutka od kuhanog sira (slana sirutka), slatka sirutka, dok kisela sirutka sadrži udio postotak suhe tvari.
4. Formol titracijom je određen udio proteina, a dobiveni rezultati ukazuju da kisela sirutka sadrži znatno viši udio proteina u odnosu na ostale vrste, što se može pripisati zaostacima kazeina odnosno kazeinskoj prašini.
5. Udio mliječne masti u sirutki ovisi o udjelu mliječne masti u ishodišnom mlijeku, kao i o načinu njegove koagulacije i zadržavanju masti u grušu. Tako albuminska sirutka sadrži najveći udio masti nakon koje slijede slatka sirutka, slana sirutka i kisela sirutka.
6. Najvišu električnu vodljivost i TDS vrijednost pokazala je slana sirutka što se može pripisati prisutnosti NaCl koji je dodan u postupku koagulacije mlijeka pri proizvodnji kuhanog sira.
7. Uzimajući u obzir sve navedene rezultate, najviši potencijal za daljnju preradu su pokazali uzorci albuminske, kisele i slatke sirutke, a pregledom dostupnih znanstvenih spoznaja se najekonomičnijim rješenjem smatra prerada u različite napitke.

## Literatura

- [1] R. Božanić, LJ. Tratnik (2012) Mlijeko i mliječni proizvodi, Hrvatska mljekarska udruga
- [2] I. Barukčić, K. Lisak Jakopović, R. Božanić (2019): Whey and buttermilk— neglected sources of valuable beverages, Department for Food Engineering, Laboratory for Technology of Milk and Milk Products, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Vol. 57, No. 4, str. 448.-460.
- [3] A. Popović Vranješ, I. F. Vujičić,(1997): Tehnologija surutke, Poljoprivredni fakultet Novi Sad Vol.53,No. 4, str. 325-352
- [4] I. Barukčić (2013): Optimiranje djelotvornosti procesa mikrofiltracije i ultrafiltracije sirutke primjenom keramičkih membrana, Prehrambeno – biotehnoški fakultet Zagreb
- [5] LJ. Tratnik, (1998.): Mlijeko - tehnologija, biokemija i mikrobiologija, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, Vol.56,No.3, str. 221.-232.
- [6] S. Damodoran, (1997): Food proteins: an overview, U Food Proteins and their Applications; Damodoran, S., Paraf, A. Ured.; Marcel Dekker Inc.: New York, Vol.56,No.4, str. 379.-396.
- [7] J. Bird, (1996): The application of membrane systems in the dairy industry, International Journal of Dairy Technology, Vol.49, str. 16-23
- [8] O. Maćej, S. Jovanović, LJ. Barać, (2007): Proteini mleka, Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun
- [9] S.C Cheison, M. Schmitt, E. Leeb, T.Letzel, U. Kulozik, (2010): Influence of the temperature and the degree of hydrolysis on the peptide composition of trypsin hydrolysates of b-lactoglobulin: Analysis by LC-ESI-TOF/MS. Food Chemistry, str. 457.-467.
- [10] <https://www.intechopen.com/chapters/50508> (Pristupljeno: 3.7.2022.)
- [11] O. Maćej, S. Jovanović, LJ. Barać, (2007): Proteini mleka, Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun
- [12] LJ. Tratnik, (1998.): Mlijeko - tehnologija, biokemija i mikrobiologija, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, Vol.56,No.3, str. 221.-232.
- [13] R. Božanić, I. Barukčić, K. Lisak Jakopović, LJ. Tratnik, (2014.): Possibilites of whey utilisation, J.N. Austin Food Science, Vol.2, No.1
- [14] Gospodarski list < raspoloživo na <https://gospodarski.hr/rubrike/ostalo/zasto-je-dobro-redovito-koristiti-sirutku/> > [ pristupljeno 21.5.2022.]
- [15] I. Barukčić, K. Lisak Jakopović, R. Božanić (2019): Whey and buttermilk— neglected sources of valuable beverages, Department for Food Engineering, Laboratory for Technology of Milk and Milk Products, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Vol. 57, No. 4, str. 448.-460.

- [16] A. Popović Vranješ, I. F. Vujičić,(1997): Tehnologija surutke, Poljoprivredni fakultet Novi Sad Vol.53,No. 4, str. 325-352
- [17] R. Božanić ,I. Jeličić , LJ. Tratnik, (2008) Napitci na bazi sirutke - nova generacija mliječnih proizvoda, Vol.58,No. 3, str. 257.-274.
- [18] K Çelik, Z. Yuksel, (2016): Whey every aspect, Sonçağ Matbaacılık, Vol.49,No.1,str.1.-4.
- [19] Tunick M.H. (2008): Whey Protein Production and Utilization: A brief History. U Whey Processing, Functionality and Helath Benefits (ured: Onwulata, C.I., Huth, P.J). IFT & Blackwell Publishing and Institute of Food Technologists, Ames, Iowa, SAD, str. 1.- 15.
- [20] Jeličić, I., Božanić, R., Tratnik, Lj. (2008): Whey based beverages-a new generation of dairy products. Mljekarstvo, Vol. 58, No.3,str. 257-274.
- [21] Koffi, E., Shewfelt, R., Wicker, L. (2005): Storage stability and sensory analysis of UHT processed whey-banana beverages. Journal of Food Quality, Vol. 28, str. 386.-401.
- [22] Otrin, M. (1984) Upotre:ba sirutke u proizvodnji sladoleda i smrznutih deserata, Mljekarstvo, str. 272.-274.
- [23] I. Barukčić (2013): Optimiranje djelotvornosti procesa mikrofiltracije i ultrafiltracije sirutke primjenom keramičkih membrana, Prehrambeno – biotehnoški fakultet Zagreb
- [24] N. Shimizu, K.Dairiki, S. Ogawa, T. Kaneko, (2006): Dietary Whey Protein Hydrolysate Suppresses Development of Atopic Dermatitis-like Skin lesions Induced by Mite Antigen in NC/Nga Mice, Allergology International, Vol.55, str.185-189
- [25] R. Stelkić (1968) : Metode određivanja kiselosti mleka. Mljekarstvo, Vol. 18,No. 6, str. 131.-136.
- [26] R. Božanić, I. Jeličić, T. Bilušić, (2010): Analize mlijeka i mliječnih proizvoda, Plejada, Zagreb
- [27] S. Zavadlav (2015) : Priručnik za vježbe iz kolegija, Tehnologija bezalkoholnih pića, Veleučilište u Karlovcu, Odjel prehrambene tehnologije, str. 15.- 17.
- [28] D. Čuklić ( 2005.): Praktikum mlijeko i mliječni proizvodi Križevci, Vol. 68, No.4, str.119.-127.
- [29] Centrifuga za određivanje mliječne masti <https://shop.funke-gerber.de/en/chemical-analysis/fat-determination/devicesapparatus-for-fat-dermination/centrifuges/241/nova-safety-centrifuge>
- [30] Pravilnik o mlijeku i proizvodima od mlijeka NN 133/2007
- [31] S. Voća, N. Dobričević, J. Šic Žlabur (2011): Priručnik za vježbe iz modula Prerada voća i povrća, Agronomski fakultet Sveučilište u Zagrebu
- [32] FAO (2007): The State of Food and Agriculture (SOFA), Rome, Italy



## Popis slika

Slika 1: $\beta$ -laktoglobulin [15] .....	5
Slika 2 : $\alpha$ -laktalbumin [15] .....	5
Slika 3: Proizvedeni slatki gruš nakon vađenja iz termostata (a), nakon rezanja (b) i prilikom cijedenja (c) (vlastita fotografija) .....	12
Slika 4 : Proizvedeni kiseli gruš (vlastita fotografija) .....	12
Slika 5 : Kombinirana koagulacija mlijeka toplinom i kiselinom: mlijeko zagrijano na 95°C (a), koagulirano mlijeko nakon dodatka octa i soli (b), cijedenje gruš (c) i cijedenje sira u kalupu (d) (Vlastita fotografija) .....	13
Slika 6 : Albuminski gruš (vlastita fotografija) .....	14
Slika 7 : pH metar ( Vlastita fotografija) .....	14
Slika 8 : Digitalni refraktometar .....	16
Slika 9 : Uzorci sirutke pripremljeni za centrifugiranje (vlastita fotografija) .....	18
Slika 10 : Centrifuga za određivanje mliječne masti [22] .....	18

## Popis tablica

Tablica 1. Udio proteina u različitim vrstama sirutke [7, 8] .....	4
Tablica 2. Vrijednosti prema Luff-Schoorlovom reagensu za laktozu [26] .....	19
Tablica 3. Prikaz prosječnih pH vrijednosti različitih uzoraka sirutke .....	21
Tablica 4. Prikaz titracijske kiselosti uzoraka ( $^{\circ}\text{SH}$ ) .....	22
Tablica 5. Udio suhe tvari (%) u uzorcima sirutke .....	23
Tablica 6. Udio proteina (%) u uzorcima sirutke dobiven formol titracijom .....	24
Tablica 7. Udio mliječne masti (%) u uzorcima sirutke .....	24
Tablica 8. Udio otopljenih čvrstih tvari (TDS) i električna vodljivost .....	25