

Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet

Sveučilišta u Mostaru

Prehrambeno inženjerstvo

Dejan Đerić

**SUŠENJE RASPRŠIVANJEM U PROIZVODNJI PROTEINA
SIRUTKE**

DIPLOMSKI RAD

Mostar, siječanj 2022.

Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet

Sveučilišta u Mostaru

Prehrambeno inženjerstvo

Dejan Đerić

**SUŠENJE RASPRŠIVANJEM U PROIZVODNJI PROTEINA
SIRUTKE**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Stela Jokić

Mostar, siječanj, 2022.

Ovaj diplomski rad ocijenjen je i obranjen dana _____, s ocjenom
_____ pred povjerenstvom u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Jozo Grbavac, predsjednik

Prof. dr. sc. Stela Jokić, član-mentor

Doc. dr. sc. Marija Jukić Grbavac, član-komentor

Izv. prof. dr. sc. Anita Ivanković, zamjena člana

AGRONOMSKI I PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠTA U MOSTARU

IME I PREZIME STUDENTA: _____ Dejan Đerić _____

MATIČNI BROJ: _____

IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem da sam diplomski rad pod nazivom

SUŠENJE RASPRŠIVANJEM U PROIZVODNJI PROTEINA SIRUTKE

izradio samostalno.

Svi dijelovi rada, nalazi ili ideje koje su u radu citirane ili se temelje na drugim izvorima, bilo da su u pitanju knjige, znanstveni ili stručni članci, internet stranice, zakoni i sl. u radu su jasno označeni kao takvi te adekvatno navedeni u fusnotama ili u popisu literature.

U Mostaru, _____

Potpis studenta

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA		
DIPLOMSKI RAD		
Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru Biskupa Čule bb 88 000 Mostar BiH		
Znanstveno područje:	Biotehničke znanosti	
Znanstveno polje:	Prehrambena tehnologija	
Nastavni predmet:	Tehnološko projektiranje II	
Tema rada	je prihvaćena na 56. sjednici Fakultetskog vijeća Agronomskog i prehrambeno-tehnološkog fakulteta održanoj 14. svibnja 2020. godine.	
Mentor:	Prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i>	
Komentor:	doc. dr. sc. <i>Marija Jukić Grbavac</i>	
Pomoć pri izradi:	<i>Marija Banožić</i> , mag. preh. ing.	
SUŠENJE RASPRŠIVANJEM U PROIZVODNJI PROTEINA SIRUTKE		
Dejan Đerić, 415/DS		
Sažetak: Sirutka je nusproizvod proizvodnje sira koja se dobiva nakon mliječno kiselinske fermentacije. S obzirom da proteini sirutke nisu osjetljivi na djelovanje kiseline i enzima, ostaju nepromijenjeni tijekom koagulacije mlijeka i u cijelosti prelaze u sirutku. Sušenje raspršivanjem je proces tijekom kojeg otopina prelazi u suhi prah raspršivanjem u struji vrućeg zraka ili inertnog plina. Zbog niskog sadržaja vlage i niskog aktiviteta vode dobiveni prah je vrlo stabilan i otporan na mikrobiološke i kemijske promjene (oksidacija i reakcije hidrolize). Temperatura predstavlja kritični parametar tijekom ovog procesa. Što je temperatura viša, sušenje je efikasnije, no s druge strane dolazi do oštećenja pojedinih termolabilnih komponenata te do značajnijeg utroška energije. Također kod praha može doći do higroskopnosti, ljepljivosti ili narušavanja kvalitete tijekom skladištenja. Stoga je pravilan odabir procesnih parametara neizbježan kako bi se proizveo stabilan proizvod, visoke kvalitete. Cilj ovog rada je istražiti učinkovitost sušenja raspršivanjem u proizvodnji proteina sirutke. S obzirom na rastući trend konzumacije dodatka prehrani, te instant hrane, forma praha postaje sve prisutnija na tržištu. Provedbom sušenja raspršivanjem, proizvest će se prah sirutke s visokim udjelom proteina, te će se utvrditi utjecaj promjene temperature na iskorištenje i kvalitetu praha. Značenje predloženog istraživanja, ogleda se u maksimalnom iskorištavanju nusproizvoda mljekarske industrije (proizvodnje sira), u cilju dobivanja visokovrijednih proteina u obliku praha koji se mogu konzumirati samostalno ili implementirati u druge proizvode.		
Ključne riječi:	sušenje raspršivanjem, proteini sirutke, nusproizvodi mliječne industrije	
Rad sadrži:	39 Stranica	
	5 Slika	
	8 Tablica	
	57 Literaturne reference	
Jezik izvornika:	Hrvatski	
Sastav Povjerenstva za obranu:		
	1. Izv. prof. dr. sc. <i>Jozo Grbavac</i>	Predsjednik
	2. Prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i>	Član-mentor
	3. Doc. dr. sc. <i>Marija Jukić Grbavac</i>	Član-komentor
	4. Izv. prof. dr. sc. <i>Anita Ivanković</i>	Zamjena člana
Datum obrane:	13. siječnja. 2022.	

BASIC DOCUMENTATION CARD		GRADUATE THESIS
University of Mostar Faculty of Agriculture and Food Technology Biskupa Čule bb 88 000 Mostar BiH		
Scientific area:	Biotechnical sciences	
Scientific field:	Food technology	
Course title:	Technological design II	
Thesis subject	was approved by the Faculty Council of the Faculty of Agriculture and Food Technology at its session no. 56 held on May 14th 2020.	
Mentor:	Prof . dr. sc. <i>Stela Jokić</i> .	
Comentor	dr. sc. <i>Marija Jukić Grbavac</i>	
Technical assistance:	<i>Marija Banožić</i> , MSc	
SPRAY DRYING IN WHEY PROTEIN PRODUCTION		
Derić Dejan, 415/DS Summary: Whey is a by-product of cheese production that is obtained after lactic acid fermentation. Since whey proteins are not sensitive to the action of acids and enzymes, they remain unchanged during milk coagulation and pass completely into whey. Spray drying is the process by which a solution turns into a powder by spraying in a stream of hot air or inert gas. Due to the low levels of moisture ingredients and low activity of water, the created powder is pretty solid and resistant to microbiological and chemical changes (oxidation and hydrolysis reactions). Temperature is a crucial parameter during the process. When the temperature is higher, the drying process is more effective, on the other hand it leads to a destruction of some heat-sensitive ingredients and bigger energy consumption. Powders can also be hygroscopic, sticky or deteriorate during storage. Therefore, proper selection of process parameters is inevitable in order to produce a stable, high quality product. The main goal of this paper was to investigate the efficiency of spray drying in whey production. Due to the growing trend of food supplement consumption, the powder form is becoming more and more present on the market. By performing spray drying, whey powder with a high protein content will be produced, and there will be an influence on temperature change as well as the yield and quality of the powder. The significance of the proposed research is reflected in the maximum utilization of by-products of the dairy industry (cheese production), in order to obtain high-value proteins in powder form that can be consumed alone or implemented in other products.		
Key words:	spray dryer, whey proteins, dairy industry byproducts	
Thesis contains:	39 Pages 5 Figures 8 Tables 57 References	
Original in:	Croatian	
Defense committee:		
1.	<i>Jozo Grbavac</i> , PhD, associate prof.	chair person
2.	<i>Stela Jokić</i> , PhD, full prof.	supervisor
3.	<i>Marija Jukić Grbavac</i> , PhD, assistant professor	member- co-mentor
4.	<i>Anita Ivanković</i> , PhD, associate prof.	stand-in member
Defense date:	January 13, 2022.	

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. SIRUTKA	2
2.1.1. Tipovi sirutke	2
2.2. PROCES PROIZVODNJE SIRUTKE.....	3
2.3. KEMIJSKI SASTAV SIRUTKE	4
2.3.1. Laktoza	5
2.3.2. Lipidi	6
2.3.3. Mineralne tvari	7
2.3.4. Vitamini	8
2.3.5. Kiseline	8
2.3.6. Proteini	8
2.4. SUŠENJE RASPRŠIVANJEM U MLJEKARSKOJ INDUSTRIJI.....	12
2.4.1. Sušenje u prehrambenoj industriji	12
2.4.2. Princip sušenja raspršivanjem	13
2.4.3. Proizvodnja proteina sirutke primjenom sušenja raspršivanjem	16
2.4.4. Primjena proteina sirutke.....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. ZADATAK	24
3.2. MATERIJALI.....	24
3.2.1. Uzorci.....	24
3.2.2. Kemikalije	24
3.2.3. Uređaji	24
3.3. METODE	25
3.3.1. Priprema uzoraka	25
3.3.2. Sušenje raspršivanjem.....	25
3.3.3. Određivanje udjela suhe tvari (gravimetrijska metoda).....	26
3.3.4. Iskorištenje sušenja	27
3.3.5. Promjena boje	27
3.3.6. Određivanje indeksa apsorpcije vode (WAI) i indeksa topljivosti u vodi (WSI) ...	28

3.3.7. Određivanje nasipne gustoće	28
3.3.8. Močivost	29
3.3.9. Vrijeme rehidracije	29
3.3.10. Higroskopnost.....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
5. ZAKLJUČCI.....	35
6. LITERATURA.....	36

Popis oznaka, kratica i simbola

Popis simbola

B1 - *tiamin*

B3 - *niacin*

B9 - *folna kiselina*

B5 - *pantotenska kiselina*

B2 - *riboflavin*

H - *biotin*

C - *askorbinska kiselina*

B12 - *cijanokobalamin*

HCl - *klorovodična kiselina*

H₂SO₄ - *sumporna kiselina*

CaCl₂ - *kalcijev klorid*

C₁₂H₂₂O₁₁ - *laktoza*

Popis kratica

GSH - glutation

UF - ultrafiltracija

DF - dijafiltracija

WPC - koncentrat proteina sirutke (engl. *Whey proteine concetrate*)

WPI - izolat proteina sirutke (engl. *Whey proteine isolate*)

WAI - indeks apsorpcije vode (engl. *Water absorption index*)

WSI - indeks topljivosti u vodi (engl. *Water solubility index*)

BCAA - aminokiseline razgranatog lanca (engl. *Branched chain amino acids*)

1. UVOD

Sir predstavlja jedan od najstarijih oblika „konzerviranja“ mlijeka (Tratnik, i Rogelj 1998; Matutinović, 2007), a kao nusproizvod nakon izdvajanja gruša u proizvodnji sira zaostaje sirutka. Zbog izuzetno vrijednog kemijskog sastava predstavlja jedan od najkvalitetnijih nusproizvoda u prehrambenoj industriji.

Nakon koagulacije i odvajanja kazeina tijekom proizvodnje jogurta i sira izdvaja se tekućina koja ima prosječno 7 % suhe tvari, uglavnom laktoza, topive mineralne tvari, vitamine B skupine i proteine sirutke u cijelosti. Proteini sirutke imaju visoku biološku vrijednost zahvaljujući visokom sadržaju esencijalnih aminokiselina poput lizina, metionina te cisteina i upravo zbog njih je ovaj nusproizvod izuzetno važan.

Dugo vremena sirutka se smatrala otpadom te se neadekvatno odlagala u prirodi. Sve veća pozornost prema zaštiti okoliša dovela je do istraživanja mogućnosti daljnje upotrebe nusproizvoda, kao i razvijanju novih metoda i tehnologija za obradu istih.

Novim tehnološkim procesima mogu se proizvesti različiti prehrambeni proizvodi na bazi sirutkinih proteina od kojih su najznačajniji koncentрати i izolati proteina sirutke.

Koncentрати i izolati proteina sirutke zbog svoje iznimne hranjive vrijednosti se najčešće koriste u prehrani sportaša, te zbog svojstava kao što su emulgiranje, geliranje, viskoznost, pjenjenje, te kapacitet vezane vode imaju široku primjenu u prehrambenoj industriji.

Upotreba sušenja raspršivanjem ima značajnu ulogu u uklanjanju sadržaja vode u proizvodnji proteina sirutke, te predstavlja pouzdan i ekonomski isplativ proces.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIRUTKA

Sirutka uz mlaćenicu predstavlja najzastupljeniji nusproizvod mljekarske industrije, a odlikuje visokim sadržajem proteina koji su značajan izvor bioaktivnih peptida s pozitivnim učincima na krvožilni, gastrointestinalni, imunološki i živčani sustav čovjeka. Sirutka je tekućina zeleno-žute boje koja zaostaje nakon koagulacije i odvajanja kazeina tijekom proizvodnje jogurta i sira. Suhe tvari sirutke uključuju laktozu, protein sirutke, mineralne tvari (kalij, natrij, magnezij), mliječnu mast te vitamin B čija količina ovisi o tehnološkim procesima i kvaliteti mlijeka. Proteini sirutke najvrjedniji su sastojci sirutke, a obuhvaćaju β -laktoglobulin, α -laktalbumin, albumin krvnog seruma, imunoglobulin (Barukčić i sur., 2019).

2.1.1. Tipovi sirutke

Ovisno o vrsti kazeina ili koaguliranog sira, zaostala sirutka može biti slatka ili kisela. Kisela i slatka sirutka razlikuju se po kemijskom sastavu, što je posljedica različitih biokemijskih procesa u tehnologiji sira.

Slatka sirutka nastaje prilikom proizvodnje tvrdih sireva tijekom koje se koagulacija kazeina postiže dodatkom enzima za koagulaciju ili dodatkom mikrobnog sirila. pH vrijednost slatke sirutke iznosi 5,6, a ukupni udio proteina iznosi 6,5-6,6 g/l. Slatka sirutka sadrži veću količinu masti, laktoze i proteina od kisele sirutke, a sadrži i važne vitamine kao što su tiamin (B1), niacin (B3), folna kiselina (B9), pantotenska kiselina (B5), riboflavin (B2), biotin (H), askorbinska kiselina (C) i cijanokobalamin 3 (B12) (Blažić i sur., 2018). Slatka sirutka proizvodi se u većoj količini u odnosu na kisele sirutke, a zbog bogatog nutritivnog sastava ima veliki potencijal za daljnje iskorištavanje u prehrambenoj industriji. Stoga se najčešće u daljnjoj obradi kristalizira i suši raspršivanjem do praha sirutke koji se može koristiti u prehrambenoj industriji.

Kisela sirutka nastaje zakiseljavanjem mlijeka odnosno taloženjem kazeina tijekom proizvodnje svježih sireva kao što su Ricotta i Cottage ili grčkog jogurta. pH vrijednost kisele

sirutke iznosi $\leq 5,0$, sadrži manju količinu proteina od slatke sirutke (6,1-6,2 g/l), a veću količinu mliječne kiseline i kalcija koji ograničavaju određene korake u preradi. Kisela sirutka ne može se preraditi u prah zbog higroskopnog svojstva mliječne kiseline te se zbog toga ona najčešće koristi kao gnojivo, a vrlo rijetko u prehrambene svrhe (Antić, 2021).

2.2. PROCES PROIZVODNJE SIRUTKE

Sirutka je tekućina koja se izdvaja iz gruša poslije koagulacije mlijeka enzimima, kiselinama, nekim kemikalijama i toplinom. Ona je nusproizvod proizvodnje sireva (gdje se iz mlijeka u obliku gruša odvajaju kazein i mliječna mast) te u proizvodnji kazeina i koprecipata mliječnih proizvoda.

U suvremenoj tehnologiji proizvodnje mliječnih proizvoda dobiva se više vrsta sirutke koje se međusobno razlikuju po kemijskim, fizikalnim i mikrobiološkim osobinama:

1. Sirutka od tvrdih, polutvrdih i mekih sireva. Ova sirutka se izdvaja iz kazeinskog gruš koji se dobiva iz mlijeka sa standardiziranim sadržajem masti pri zgrušavanju sa sirilom i sinerezom uz moguću primjenu dogrijavanja (36-57 °C). Ova sirutka se svrstava kao slatka, sirišna sirutka, pH vrijednosti 5,7-6,6.
2. Sirutka od svježih sireva, kvarka. Ova sirutka se izdvaja cijedenjem ili centrifugalnim separiranjem kazeinskog gruš pomoću separatora za gruše (kvark separatora). Gruš se dobiva iz obranog mlijeka pri zgrušavanju kiselomliječne fermentacije, pH vrijednosti 4,6, uz mali dodatak sirila (1 ml/ 100 l) pri temperaturi 20-30 °C. Ovakva sirutka se svrstava kao kisela.
3. Sirutka od zrnastog svježeg sira. Ova sirutka se izdvaja iz kazeinskog gruš koji se dobiva nakon kiselomliječne fermentacije, pH 4,8, uz neobavezni mali dodatak sirila (1 ml/ 100 l) pri temperaturi 22-32 °C. Gruš se obrađuje tako što poslije rezanja zagrijava na 55-57 °C te se ispire vodom na 30, 18 i 5 °C. Ova sirutka se svrstava kao kisela pH 4,5-4,6.
4. Permeat od svježeg sira tipa kvarka koji je obogaćen proteinima mliječnog seruma. Sirutka se prvo izdvaja iz kazeinskog gruš od obranog mlijeka, a zatim se ultrafiltrira. Gruš se dobiva kiselinskim zgrušavanjem pomoću kiselomliječne fermentacije, pH vrijednosti 4,6 uz mali dodatak sirila (1 ml/100 l). Koncentrat proteina sirutke koji se dobiva ultrafiltracijom dodaje se grušu, a ultrafiltrat se označava kao permeat.
5. Sirutka od kiselog kazeina, kisela kazeinska sirutka. Ova sirutka se dobiva sinerezom iz kazeinskog gruš od obranog mlijeka koje se zgrušava pomoću kiselomliječne

- fermentacije (pH 4,6) ili mineralnim kiselinama 0,5M HCl, 0,25M H₂SO₄ (pH 4,3-4,4). Dobivena sirutka se svrstava kao kisela, a ima pH 4,5 kod kiselomliječnog zgrušavanja i pH 4,0-4,4 kod zgrušavanja mineralnim kiselinama.
6. Sirutka od sirišnog slatkog kazeina. Ova sirutka se dobiva sinerezom iz kazeinskog gruš od obranog mlijeka koje se zgrušava pomoću sirila (30 ml/100 l). Ova sirutka se svrstava kao slatka, pH 6,5.
 7. Sirutka od precipitata, deproteinizirana sirutka. Ova sirutka se dobiva sinerezom iz gruš od obranog mlijeka koje se zgrušava na 90 °C s dodatkom CaCl₂ od 0,03 do 0,2 % i HCl i HCl do pH 4,6-5,9.
 8. Sirutka od termokvarka, deproteinizirana sirutka. Ova sirutka se dobiva iz obranog mlijeka koje je prethodno termički obrađeno na 82-92 °C u trajanju od 5-6 min i zgrušano kiselomliječnom fermentacijom (pH 4,6) pomoću termorezistentnih bakterija uz dodatak sirila (1 ml/100 l). Ova sirutka se svrstava kao kisela, pH vrijednosti od 4,5.
 9. Sirutka od “kuhanog sira” deproteinizirana sirutka. Ova sirutka se dobiva iz gruš od standardiziranog mlijeka koje se zgrušava octenom kiselinom na 98-100 °C. Cijeđenjem gruš dobiva se deproteinizirana sirutka koja se svrstava kao kisela, pH vrijednosti od 4,8 do 5,2 (Popović Vranješ i Vujičić 1997).

2.3. KEMIJSKI SASTAV SIRUTKE

Sastav sirutke veoma varira i ovisi od vrste proizvoda iz kojih se dobiva, a prosječna sirutka sadrži oko 93 % vode i 7 % suhe tvari. Može se reći da sirutku čini 7 % laktoze koja sadrži male količine proteina, soli i masti. Vitamini topljivi u vodi se u sirutki nalaze u količini u kojoj su zastupljeni u mlijeku (Carić i sur., 1979).

U sirutku prelazi oko 50 % suhe tvari mlijeka: uglavnom laktoza i proteini sirutke u cijelosti, topljive mineralne tvari i vitamini B skupine, dok se vitamin C razgradi već tijekom proizvodnje sira. Postotak sastojaka sirutke u raznim vrstama sireva prikazan je **Tablicom 1**.

Tablica 1 Kemijski sastav sirutke (Popović Vranješ i Vujičić, 1997)

Sastojak	Sirutka			
	I	II	III	IV
Suha tvar	7,0	7,0	6,3	6,5
Laktoza	4,9	5,1	4,9	4,8
TN(Nx6,38)*	0,9	1	0,65	0,85
Mast	0,3	0,1	0,05	0,4
Pepeo	0,6	0,7	0,7	0,5
HCP **	0,5	0,6	-	-
NHCN***	0,4	0,4	-	-
Mliječna kis.	0,2	-	-	-
Kiselost (°SH)	-	-	4 – 5	5,6
pH	-	-	6,2 – 6,6	-
Laktozni broj	70	73	78	74
Sirutka : I- sirišna i II – kazeinska (Webb i Whittier 1970); III –sirišna obrada (Schulz, 1965); IV- sirišna i V – od svježeg sira				
*TN – ukupne dušične tvari preračunate kao sirovi protein				
**HCP – toplinsko koagulirajući protein (termolabilni proteini)				
***NHCP – toplinsko nekoagulirajući protein (termostabilni proteini)				

2.3.1. Laktoza

Laktoza je glavni sastojak u suhoj tvari sirutke. To je osnovni šećer koji se pojavljuje u mlijeku zbog čega se još zove i mliječni šećer. Laktoza je disaharid ($C_{12}H_{22}O_{11}$) sastavljen od molekula α -D-glukoze i β -D-galaktoze (Tratnik i Božanić, 2012). Kreće se u granicama od 4,4 do 5,2 %. Laktoza je sastojak koji se u mlijeku i sirutki degradira djelovanjem kiselomliječnih bakterija, pri čemu laktoza fermentira u mliječnu i druge kiseline. Laktoza je lako probavljiva i potiče peristaltiku crijeva, osigurava optimalnu razinu magnezija, potpomaže apsorpciju kalcija i fosfora, te probavu masti i ostalih hranjivih tvari u organizmu. Osim toga laktoza sprječava rast i razmnožavanje štetnih bakterija, uspostavljajući blago

kiselu reakciju u crijevima. Toplinska obrada sirutke može uzrokovati pretvorbu određenog udjela laktoze u laktulozu, koja se ubraja u promotore rasta bifidobakterija, što je dodatna prednost za potrošača (Tratnik, 2003).

Jedna od čestih pojava tijekom toplinske obrade mlijeka na visokoj temperaturi su Maillardove reakcije koje uzrokuju neenzimsko posmeđivanje, a odvijaju se između amino skupina proteina i aldehidnih skupina laktoze. Pri tome može nastati melanoidni pigment koji je odgovoran za posmeđivanje mlijeka (Tratnik i Božanić, 2012).

2.3.2. Lipidi

Mliječna mast iz mlijeka uglavnom se zadrži u siru, ali se uvijek pojavljuje mali gubitak masti sa sirutkom. U usporedbi s mlijekom, mliječna mast koja prelazi u sirutku bolje je dispergirana i sadržava veći postotak manjih globula jer se veće globule uglavnom zadrže u siru (Tratnik i Božanić, 2012). Sadržaj masti u sirutki je u prosjeku oko 0,3 %. a može varirati od 0,05 do 0,6 %. Sadržaj masti u sirutki varira isključivo od vrste mlijeka, masnoće izvornog mlijeka, tipa sira i sadržaja masti u suhoj tvari. Ukoliko je sadržaj masti u siru veći, to znači da će i dobivena sirutka imati veći postotak masti što je vidljivo i iz **Tablice 2**.

Tablica 2 Normativni sadržaj masti (%) u sirutki od raznih tipova sireva (Popović Vranješ i Vujičić, 1997)

Mast u suhoj tvari sira %	Sirutka nakon proizvodnje tvrdog sira	Sirutka nakon proizvodnje sira za rezanje	Sirutka nakon proizvodnje mekog sira	Sirutka nakon proizvodnje svježeg sira
20	-	0,05	0,05	0,05
30	-	0,10	0,05	0,05
35	-	0,15	0,01	0,05
40	-	0,20	0,01	0,10
45	0,3	0,20	0,01	0,10
50	0,4	0,25-0,30	0,15	0,20
60	0,6	0,40	0,30	0,30

2.3.3. Mineralne tvari

Sastav mineralnih tvari u suhoj tvari sirutke najviše varira (7–12 %) i ovisi o tehnološkom postupku i različitim biokemijskim procesima u tehnologiji proizvodnje sira (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997). Mineralne tvari u sirutki se nalaze u obliku soli: klorida, fosfata, citrata, karbonata i sulfata. Prosječan sadržaj mineralnih tvari u slatkoj sirutki prikazan je u **Tablici 3**.

U sirutku prelaze gotovo sve topljive soli i mikroelementi iz mlijeka, ali i soli dodane u proizvodnji sira. Pritom se kalcij i fosfor djelomično zadržavaju u kazeinu sira, a njihov udjel je mnogo veći u kiseloj sirutki obzirom da je pri većoj kiselosti medija veća i topljivost ovih mineralnih tvari. U slatkoj sirutki ima manje kalcija i fosfora nego u kiseloj jer su manje topljive soli i Ca-fosfati (Tratnik i Rogelj, 1998).

Pri toplinskoj obradi sirutke se smanjuje topljivost mineralnih tvari što umanjuje njihovu hranjivu vrijednost, a i visok udio mineralnih tvari uzrokuje nepoželjni slano-trpki okus sirutke (Tratnik, 2003). Sirutka se smatra dobrim izvorom Ca i P, a slabim Fe.

Tablica 3 Prosječan sadržaj mineralnih tvari u slatkoj sirutki (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997)

Sastojak	Jedinica	Sadržaj u 1 l tekuće sirutke
Pepeo	g	5-7
Ca	g	0,6
P	g	0,5
K	g	1,4
Na	g	0,45
Cl	g	1,0
Mg	g	0,04-0,08
Zn	mg	0,3-2,3
Fe	mg	0,9
Cu	mg	0,2
Mn	µg	6-26

2.3.4. Vitamini

Sadržaj vitamina koje prilikom procesa proizvodnje sira ili kazeina pređu u sirutku značajno varira. Vitamini koji prelaze u sirutku su većinom hidrosolubilni vitamini (B kompleks i vitamin C), a također prelazi i nešto liposolubilnih vitamina. Količina liposolubilnih vitamina ovisi o količini masti koja zaostaje u proizvodnji sira. Smatra se da jedna litra sirutke može zadovoljiti dnevne potrebe odrasle osobe za vitaminima B kompleksa, koji imaju funkciju koenzima u brojnim metaboličkim procesima u ljudskom organizmu. Udio vitamina B2 (riboflavin) u sirutki je čak veći nego u mlijeku radi aktivnosti nekih bakterija mliječne kiseline pri proizvodnji sira (Tratnik i Božanić, 2012).

2.3.5. Kiseline

Kiseline u sirutki se nalaze manjim dijelom kao slobodne, a u većoj količini u obliku soli. U sirutki se nalaze organske kiseline koje dijelom potiču iz izvornog mlijeka, a dijelom su proizvod fermentativne transformacije laktoze tijekom izrade sireva gdje nastaju limunska, mliječna, octena, propionska, mravlja i druge kiseline. Pored ovih kiselina u sirutki dobivenoj proizvodnjom u kojoj su upotrijebljene kiseline za npr. stvaranje gruš, mogu se naći i klorovodična, sumporna i octena kiselina.

2.3.6. Proteini

Proteinima sirutke pripadaju različite termolabilne frakcije kao što su: β -laktoglobulin, α -laktalbumin, albumin krvnog seruma, imunoglobulin i termostabilna frakcija proteaze-peptona. Proteini sirutke nutritivno su najvrjedniji proteini zahvaljujući visokom udjelu esencijalnih aminokiselina (ponajprije lizina, cisteina i metionina) te visokom udjelu cisteina.

1. frakcija albumina α -laktoglobulin 20 %
 - i. β -laktoglobulin 55 %
 - ii. Albumin krvnog seruma 5 %
2. frakcija globulina 10% : imunoglobulini
3. frakcija proteaza i peptona 10 %.

Zbog takvog aminokiselinskog sastava proteini sirutke imaju mnogo veću biološku vrijednost (ali i druge parametre hranjive vrijednosti) u usporedbi s kazeinom, kao i drugim proteinima

animalnog podrijetla, uključujući i proteine jaja koji su se dugo smatrali referentnima. Bioraspoloživost i biodostupnost proteina u organizmu usko je vezana i uz omjer cistin/metionin koji je u proteinima sirutke oko 10 puta veći nego u kazeinu. Udio proteina u kiseloj i slatkoj sirutki veoma je sličan. Proteini sirutke imaju i odlična funkcionalna svojstva, poput dobre topljivosti, viskoznosti, želiranja i emulgiranja, pa se njihovi koncentracije naveliko upotrebljavaju u prehrambenoj industriji. Aminokiselinski sastav sušenih proteina sirutke u odnosu na kazein prikazan je u **Tablici 4**.

Tablica 4 Aminokiselinski sastav proteina sirutke i kazeina u 100 g proteina (Greenwood, 2011)

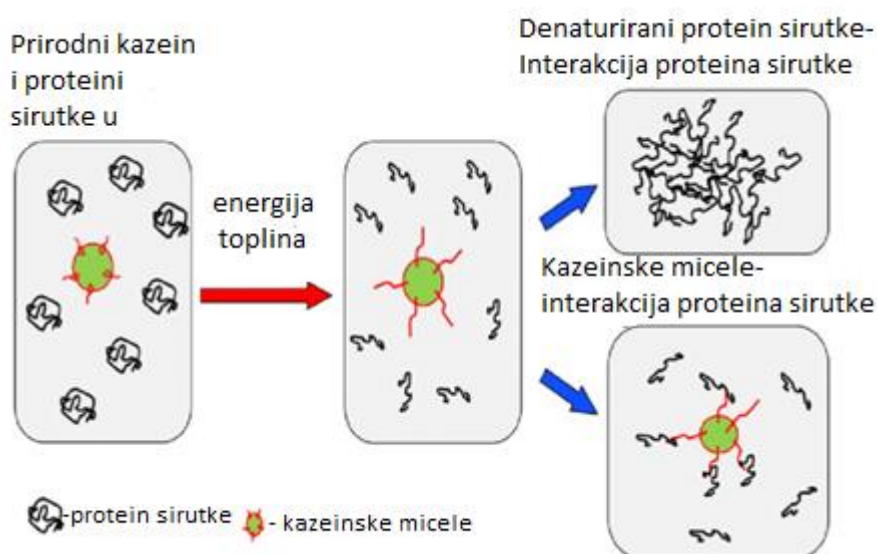
Aminokiseline	Proteini sirutke	Kazein
Alanin	4,6	2,7
Arginin	2,3	3,7
Aspartat	9,6	6,4
Cistein	2,8	0,3
Glutamin	15,0	20,2
Glicin	1,5	2,4
Histidin*	1,6	2,8
Izoleucin*	4,5	5,5
Leucin*	11,6	8,3
Lizin*	9,1	7,4
Metionin*	2,2	2,5
Fenilalanin*	3,1	4,5
Prolin	4,4	10,2
Serin	3,3	5,7
Treonin*	4,3	4,4
Triptofan*	2,3	1,1
Tirozin	3,3	5,7
Valin*	4,5	6,5

„*“ označava esencijalne aminokiseline

Za razliku od kazeina, a ovisno od temperaturi i vremena tretmana, protein seruma mlijeka podliježe toplinskoj denaturaciji u različitim stupnjevima (**Slika 1**).

Veliki problem u sušenju raspršivanjem visokoproteinskih namirnica je fenomen denaturacije u kojem protein osušen raspršivanjem gubi svoju tercijarnu strukturu što dovodi do gubitka funkcionalnosti. Denaturirani proteini mogu, ali i ne moraju rezultirati netopivim komponentama u prahu. Do toga dolazi ako se denaturirani proteini podvrgavaju daljnjoj agregaciji što rezultira da agregirani proteini postanu netopivi. To utječe na kvalitetu proizvoda, osobito u proizvodnja instant hrane u prahu (Woo i sur., 2013).

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 bez agregiranja, ipak neće oštetiti njihovu hranjivu vrijednost. Tada su proteini lakše dostupni djelovanju enzima probavnog sustava pa imaju i veću biološku vrijednost od nativnih (Tratnik i Rogelj, 1998). Ustanovljeno je, da se toplinski denaturirani laktalbumini gotovo kvantitativno (100%) resorbiraju u organizmu (prevode u tjelesni protein), a kazein samo u udjelu od 75 %.



Slika 1: Termička denaturacija proteina sirutke i kazeina (Patel i Sutariya, 2016)

Potrebno je spomenuti i slobodne aminokiseline čiji udio u sirutki može biti veoma različit i najviše ovisi od stupnja hidrolize kazeina pri proizvodnji sireva. Tako je udio slobodnih aminokiselina oko 4 puta veći u slatkoj i čak oko 10 puta veći u kiseloj sirutki nego u mlijeku. β -laktoglobulin je dimer, sastavljen od dva peptidna lanca koji su čvrsto vezani pomoću nekovalentnih veza, a jedan monomer čine 162 aminokiseline s pet cisteinskih ostataka. Ima

spособnost vezanja molekula topljivih u mastima te poboljšava apsorpciju nutrijenata topljivih u mastima (Farrell i sur, 2004).

α -laktalbumin sastoji se od jednostrukog lanca s približno 123 aminokiseline i predstavlja oko 20 – 25 % ukupnih proteina sirutke. Koncentracija u punomasnom mlijeku iznosi 0,6 – 1,7 g/l, a u sirutki 1,2 – 1,5 g/l. Udio cisteinskih ostataka iznosi 6,5 % (Farrell i sur., 2004). α -laktalbumin je najotporniji protein sirutke na djelovanje topline jer veže jedan Ca^{2+} ion po molu, ali pri $\text{pH} < 5$ gubi sposobnost vezanja Ca iona i znatno je podložniji toplinskoj denaturaciji (Tratnik i Božanić, 2012). α -laktalbumin se denaturira samo pri dužem zagrijavanju od 5 min na 100 °C.

Imunoglobulini su najtermolabilniji proteini sirutke. U sebi sadržavaju i ugljikohidrate (heksoza i heksozamin) pa se ubrajaju i u glikoproteine. To su specifična antitijela čija je osnovna uloga vezivanje antigena pa su tako odgovorni za prijenos imuniteta na potomstvo i mogu biti zaštita od bolesti (Tratnik i Božanić, 2012).

Albumin krvnog seruma sastoji se od jednog polipeptidnog lanca s 582 aminokiseline od kojih je 35 % cisteinskih ostataka koji oblikuju 17 disulfidnih mostova i ostaje jedna slobodna –SH skupina (Tratnik i Božanić, 2012). Albumin krvnog seruma je jedan od najvažnijih želirajućih proteina sirutke. U prirodnom stanju sadrži oko 60 % α -uzvojnice. Međutim, porastom temperature udio α -uzvojnice opada, a povećava se udio β -nabrane ploče.

GSH je tripeptid aminokiseline L-cisteina, L-glutamina i glicina i najvažniji je antioksidans koji se nalazi u tijelu, a topljiv je u vodi. Ima svojstva podizanja imuniteta, sprječavanja oksidativnog stresa i podizanja općeg zdravlja organizma (Herceg i Režek, 2006). Budući da se GSH smatra esencijalnim za podizanje imuniteta to je još jedan razlog zašto bi proteini sirutke trebali imati važno mjesto u prehrani ljudi.

Proteini sirutke imaju najveću primjenu u prehrani sportaša, dječjim formulama te u slučajevima preosjetljivosti na kazein. Sportaši ih koriste kao dodatke prehrani za povećanje mišićne mase, a najbolje ih je konzumirati s vodom, jer ako se uzimaju s mlijekom, kazein iz mlijeka usporava njihovu apsorpciju.

Navodi se i pretpostavka, da proteini sirutke posjeduju antikancerogenu aktivnost, možda zahvaljujući udjelu aminokiseline sa sumporom (Tratnik, 2003).

2.4. SUŠENJE RASPRŠIVANJEM U MLJEKARSKOJ INDUSTRIJI

2.4.1. Sušenje u prehrambenoj industriji

Pod pojmom sušenje, najčešće se podrazumijeva toplinsko uklanjanje hlapljivih tvari u svrhu dobivanja suhog proizvoda. Hlapljiva tvar koja se uklanja u većini je slučajeva voda. Uklanjanjem vode iz hrane smanjuje se mogućnost rasta mikroorganizama i enzimska aktivnost što proces sušenja i u današnje vrijeme svrstava u jedan od najvažnijih tehnoloških postupaka.

Sušenjem se dio vode iz čvrste tvari uklanja isparavanjem čime se smanjuje vlažnost površine tvari i radi nastale razlike koncentracije voda difundira iz unutrašnjosti prema površini tvari. Kako bi uklonili vodu potrebno je poznavati kemijski sastav i fizikalnu strukturu svježe namirnice. U hrani voda može biti prisutna kao slobodna i vezana voda.

1. Slobodna voda je voda koja je vezana slabim vezama na pojedine sastojke hrane, voda koja se nalazi u gelovima, voda prisutna kao kontinuirana faza u kojoj su druge tvari otopljene, suspendirane, disperzirane molekularno, koloidno ili kao emulzija te voda kao čista komponenta koja se nalazi na površini hrane koja nije dio proizvoda već dolazi izvana.
2. Vezana voda je voda koja se nalazi u hrani kao voda koja je čvrsto vezana vodikovim vezama na polarne sastojke hrane (proteini, ugljikohidrati) i voda koja je kemijski vezana na nekim solima primarnom valencijom ili kao hidrat te voda koja se nalazi u kapilarnim prostorima.

Sušenje je energetski vrlo zahtjevan proces, prije samog sušenja često je potrebno ukloniti veće količine vlage nekom od mehaničkih metoda poput filtracije, centrifugiranja ili istiskivanjem.

Ovisno o načinu dovođenja topline materijalu postoje sljedeće metode sušenja:

1. Konvekcijsko sušenje kod kojeg se toplina vlažnom materijalu dovodi strujanjem toplog zraka ili nekog drugog inertnog plina,

2. Kondukcijsko sušenje kod kojeg se toplina potrebna za isparavanje dovodi preko ogrjevne površine, a zatim se isparena vlaga odvodi iz sušionika vakuumom ili zračnom strujom koja u ovome slučaju služi samo kao nosilac vlage,
3. Radijacijsko sušenje kod kojeg se materijal zagrijava toplinom koja se apsorbira na površini materijala,
4. Sublimacijsko sušenje – sušenje u smrznutom stanju pod visokim vakuumom.

Sušenjem prehrambenih proizvoda osim konzerviranja, postižu se i drugi važni učinci poput smanjenja mase i volumena. To dovodi do sljedećeg razloga sušenja, a to je da je materijale često potrebno prevesti u oblik koji je lakši za pakiranje, doziranje, skladištenje te za transport. Prednost osušenih namirnica je da one ne zahtijevaju niske temperature za čuvanje pošto proces sušenja smanjuje aktivnost vode i time je onemogućen razvoj mikroorganizama koji izazivaju kvarenje (Vereš, 1991).

2.4.2. Princip sušenja raspršivanjem

Sušenje raspršivanjem je tehnika koja se široko koristi za sušenje otopina, suspenzija i emulzija, kao i za aglomeriranje koloidnih čestica odgovarajućim nosačima i njihovo prevođenje u formu praha odnosno inkapsuliranje. Ovo je poželjna metoda kod sušenja mnogih termički osjetljivih materija kao što su prehrambeni i farmaceutski proizvodi. Osušeni proizvod može biti u formi praha, granula ili aglomerata što zavisi od fizikalnih ili kemijskih osobina otapala i uvjeta sušenja.

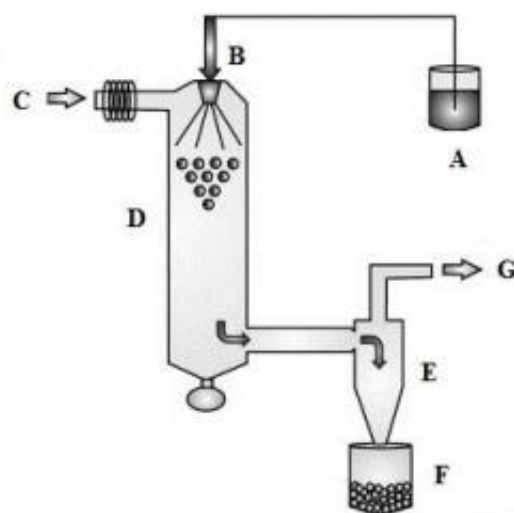
Princip procesa je izolacija čestica uklanjanjem disperznog sredstva koje isparava nakon kontakta s medijem za sušenje. Medij za sušenje je pretežno zrak ali u slučaju da se radi o etanolu ili nekom drugom organskom otapalu, umjesto zraka se upotrebljava neki inertni plin (najčešće dušik). Proces se odvija raspršivanjem tekućine u veliki broj sitnih kapljica što povećava efektivnu površinu kontakta i smanjuje otpor pri prijenosu mase i topline. O načinu i uvjetima raspršivanja ovise oblik, struktura, raspodjela i veličina čestica gotovog proizvoda.

Postupak sušenja raspršivanje odvija se u nekoliko faza:

1. Raspršivanje odnosno atomizacija pojne smjese,
2. Kontakt kapljica i zraka za sušenje,
3. Isparavanje otapala,

4. Odvajanje čvrstih čestica od zraka sa sušenje.

Postoji više različitih konfiguracija uređaja, u kojima protok vrućeg zraka i raspršenog materijala može biti: istostrujan, protustrujan i mješovit. Najčešće se koristi istostrujna konfiguracija, a jedan takav primjer prikazan je na **Slici 2**.



Slika 2: Shema uređaja za sušenje raspršivanjem (A – uzorak, B – sapnica, C – medij (plin) za sušenje, D – komora za sušenje, E – ciklon, F – prihvatna posuda za prah, G – ispušni ventil) (Sosnik i Seremeta, 2015)

Prije samog procesa ponekad se vrši zagrijavanje pojne smjese, kako bi se smanjila viskoznost što za rezultat ima olakšavanje procesa, odnosno lakši prolaz pojne smjese kroz pumpu i sapnice.

Peristaltičkom pompom uzorak se dovodi do sapnice na kojoj se raspršuje pri ulasku u komoru za sušenje. Sapnica može biti bifluidna, multifluidna, pneumatska i ultrazvučna. Raspršeni (atomizirani) uzorak u komori za sušenje dolazi u dodir s vrućim plinom, odnosno medijem za sušenje. Najčešće korišteni mediji za sušenje su vrući zrak, zatim dušik, argon i CO₂. U komori za sušenje nastaje podtlak radom aspiratora koji kontrolira protok medija za sušenje kroz uređaj.

Suhi se produkt odvaja od medija za sušenje pomoću ciklona, koji također može biti raznih veličina. Sakuplja se u prihvatnu posudu koja se nalazi ispod ciklona. Svojstva svakog od navedenih dijelova uređaja za sušenje raspršivanjem određuju raspon parametara koji utječu

na konačni ishod sušenja, odnosno na svojstva dobivenog proizvoda (Singh i Van den Mooter, 2016).

Ovakav tip sušenja je pogodan za sušenje termolabilnih spojeva s obzirom na kratko vrijeme kontakta između ogrjevnog medija i kapljica tekućine. Nakon sušenja, osušene čestice se od plina odvajaju u ciklonu, a gubici se mogu javiti usred formiranja finih čestica koje odlaze zajedno sa zrakom za sušenje. Kako bi sušenje bilo efikasno, neophodno je optimizirati nekoliko ključnih parametara procesa (temperaturu sušenja, koncentraciju i protok pojne smjese, protok zraka za sušenje). Fizičke osobine pojne smjese kao što su viskoznost, temperatura i udio suhe tvari utječu na proces raspršivanja i na osobine čestica praha. Temperatura vrućeg medija koji je u kontaktu s kapljicama uzorka uzrokuje isparavanje otapala i time sušenje čestica. Ona se mjeri prije ulaska zraka u komoru za sušenje i regulira se ovisno o svojstvima pojne smjese i željenim svojstvima finalnog proizvoda.

Izlazna temperatura je temperatura zraka koji, zajedno s čvrstim, suhim česticama napušta komoru za sušenje, jt. odlazi prema ciklonu. Ova temperatura se ne može regulirati, već je rezultat prijenosa mase i topline i izravno je ovisna o ulaznoj temperaturi.

Zbog vrtloženja zraka (medija za sušenje) čestice prvo zaostaju na stijenkama ciklona pa zbog gravitacije i smjera strujanja padaju u prihvatnu posudu. Zbog svojih karakterističnih svojstava neke čestice mogu se lijepiti na površini ciklona, kao i na stijenkama komore za sušenje. Primjeri takvih proizvoda su sokovi od voća i povrća, med i amorfnu laktozu.

Do lijepljenja zbog prisutnosti spojeva koji imaju malu molekularnu masu i nisku temperaturu staklastog prijelaza. Takvi spojevi su fruktoza, glukoza, laktoza i saharoza kao i neke kiseline. Iz tog razloga je često neophodno dodati nosač koji povećava temperaturu staklastog prijelaza otopine i sprječava lijepljivost praha. U tu svrhu često se koriste maltodekstrin i modificirani škrobovi, gume (arabika i guar guma) i proteini (natrij kazeinat, proteini sirutke i želatin) (Đorđević, 2016).

U praksi postoje tri vrste uređaja za sušenje raspršivanjem:

1. Jednostupanjski, konvencionalni, koji se sastoji od komore za raspršivanje, atomizera, grijača, ciklona. Proizvod se osuši samo u jednom stupnju, u komori za raspršivanje do finalnog sadržaja vlage i nema instant karakteristike.
2. Dvostupanjski uključuje i pored navedenih uređaja i instantizer (fluid bed), tako da se sušenje obavlja u dva stupnja, prvi u atomizeru, a drugi u instantizeru. Prah dobiven u

dvostupanjskom načinu sušenja je aglomeriran i ima odlične instant karakteristike (Carić, 2004).

3. Trostupanjski način sušenja podrazumijeva uvođenje druge faze sušenja u dno komore za raspršivanje, pri čemu se treća, odnosno finalna faza sušenja izvodi u instantizeru (eksterni fluid bed). Ima i drugih konstrukcija komora za trostupanjsko raspršivanje, gdje je uređaj za sušenje integriran-kompaktan, a druga i treća faza sušenja se odvijaju na pokretnoj traci.

Nedostatci sušenja raspršivanjem, koji su svakako neusporedivo manji od prednosti su: velike dimenzije komora za sušenje, investicijski troškovi i značajna potrošnja električne energije.

2.4.3. Proizvodnja proteina sirutke primjenom sušenja raspršivanjem

Nakon odvajanja od gruša, sirutka se filtrira kako bi se odvojile mast i sitne čestice sira. Zatim se odmah pasterizira na temperaturi od 70 °C nekoliko sekundi kako bi se postigla mikrobiološka sigurnost i inhibirala enzimska aktivnost.

Nakon pasterizacije, sirutka se podvrgava koncentriranju pomoću vakuumske uparivača da bi se postigla ukupna količina topljive suhe tvari od 30 %. Zatim se sirutka hladi korištenjem hladnjaka i drži u rezervoarima opremljenim miješalicama na niskoj temperaturi u periodu od 4 do 24 h. Tijekom ovog perioda β -laktoza se pretvara u α -laktozu kako bi se smanjila svojstva higroskopnosti osušenog proizvoda, a također dodatno poboljšala svojstva osušenog proizvoda.

Nakon hlađenja, sirutka ide na proces sušenja. U komori za sušenje uparena sirutka se disperzira (atomizira) u fine čestice. Komora za sušenje može biti vertikalnog ili horizontalnog oblika. Iako se u SAD-u koriste horizontalne komore za sušenje mlijeka i sirutke, češća je upotreba vertikalnih komora za sušenje koje mogu imati ravno ili konično dno, u koji se dovodi topli zrak. Zrak se profiltrira i zatim parom, plamenom ili recirkulirajućim plinovima zagrijava na temperaturu od 150-200 °C, i ubacuje u komoru za raspršivanje brzinom do 50 m/s. Prečišćavanje zraka se najčešće vrši mehaničkim putem i to uvijek prije zagrijavanja zraka kako bi se uklonile prisutne nečistoće. Grijanje zraka može se provoditi direktnim načinom gdje produkti sagorijevanja goriva zajedno s toplim zrakom ulaze u komoru. Indirektan način zagrijavanja zraka podrazumijeva zagrijavanje parom u cijevnom ili pločastom izmjenjivaču topline. Osnovna prednost uređaja s direktnim grijanjem je u manjim toplinskim gubicima, dok je u higijenskom smislu mnogo bolji indirektan način.

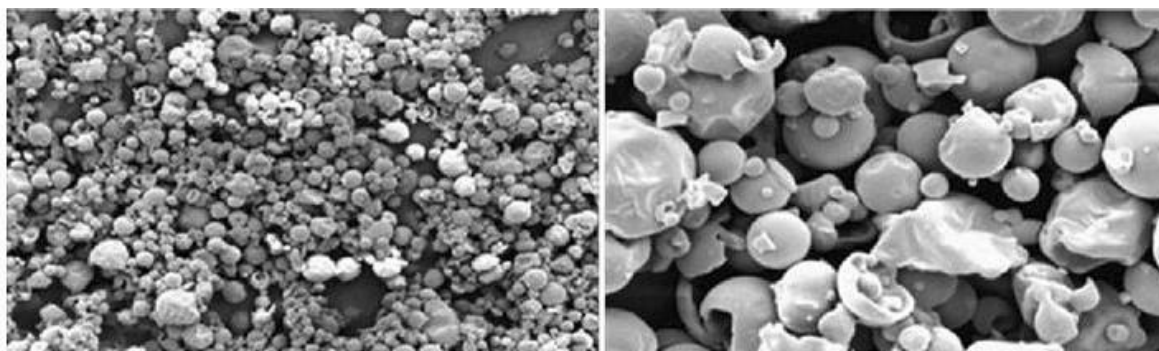
Zrak, s obzirom na visoku temperaturu zagrijavanja pri ulasku u komoru za raspršivanje ima vrlo nisku relativnu vlažnost. Struja zraka može ulaziti u raspršivač iz istog smjera kao i sirutka (paralelan tok), iz suprotnog (protustrujni tok), ili pod kutem. Zbog opasnosti od denaturacije proteina i drugih ireverzibilnih promjena komponenata sirutke u ovoj industriji se uglavnom koristi paralelan tok strujanja sirutke zagrijanog zraka, čime je omogućeno sušenje na nižim temperaturama.

U cilju smanjenja količine potrebnog zraka i toplinskih gubitaka u komori za raspršivanje važno je:

1. da komora bude izolirana i hermetički zatvorena,
2. da ulazna i izlazna temperature budu regulirane (optimalne),
3. da se izlazni zrak upotrebljava za zagrijavanje ulaznog.

Raspršivanjem se postiže brz prijenos topline i mase, što znači vrlo brzo isparavanje vode. Vršiti se primjenom centrifugalnog atomizera ili atomizera pod tlakom. Sirutka se pri ulazu u komoru za sušenje disperzira u centrifugalnom atomizeru s 10 000-20 000 o/min ili atomizeru pod tlakom od 17–25 MPa, pa potiskuje kroz male otvore (dizne) i suši u kontaktu s toplim zrakom. Na taj način se dobivaju fine čestice uniformne veličine, a velike specifične površine kao što je prikazano na **Slici 3**. Raspršene čestice sirutke otpuštaju svoju vlagu, a temperatura disperzirane sirutke, odnosno praha ovisi od temperature ulaznog (150 – 200 °C) i izlaznog (oko 85 °C) pri jednostupanjskom sušenju. Prah se zagrijava na temperaturu za 20 – 30 °C nižu nego što je temperatura izlaznog zraka. Raspršivanje pod pritiskom ili centrifugalnim amortizerom, čestice praha dobivaju sferni oblik, zbog čega imaju i veliku nasipnu masu. Nepovoljne strane primjenom načina atomizacije su:

4. neujednačena veličina,
5. koncentracije suhe tvari sirutke ne smije biti veća od 48 % zbog mogućnosti začepljenja otvora dizne.



(A)

(B)

Slika 3: Čestice sirutke u prahu, (A) uvećanje 100x, i (B) uvećanje 500x (Chegini i sur., 2014)

Postoje pokušaji ujednačavanja veličine čestica praha uz pomoć zvuka i ultrazvuka. Osušeni proizvod pada na dno komore, odakle se neprekidno odnosi i hladi. Odnosenje suhog proizvoda mora biti vrlo brzo i odmah po završenom sušenju kako bi se spriječio daljnji kontakt s toplim zrakom, što uzrokuje sljepljivanje i pregrijavanje praha.

Teorijski promatrano, odvajanje praha od zraka može se vršiti u komori ili izvan komore za raspršivanje. S obzirom da odvajanje praha u komori nije kompletirano jer sitne čestice praha ostanu u zračnoj struji tako da se u praksi koristi drugi način, odnosno, primjenjuju se centrifugalni separatori praha, tzv. cikloni.

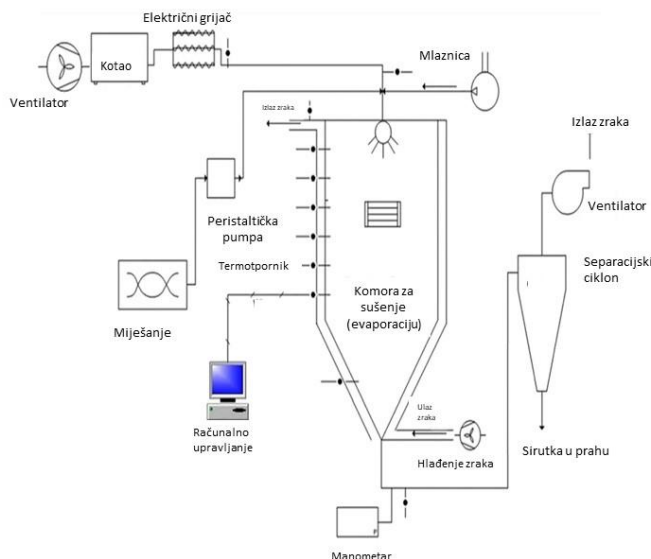
Princip rada ciklona je sljedeći: zrak velikom brzinom ulazi u ciklon kroz cjevovod koji ima znatno manji promjer od ciklona. Pri tome dolazi do smanjenja brzine zraka pa prah pod utjecajem gravitacije pada na dno ciklona odakle se odvaja. U sklopu sustava ciklona obično se odmah vrši i daljnje hlađenje praha.

Shematski prikaz sušenja raspršivanjem i popratne opreme prikazan je na **Slici 4**.

Sušenje raspršivanjem kod proizvodnje sirutke ima niz važnih prednosti u odnosu na druge načine sušenja:

6. cijeli proces se odvija vrlo brzo (15-30 sek), a zahvaljujući toj brzini proizvod ima odlična svojstva, ne dolazi do oksidacije, ne dolazi do ireverzibilne denaturacije proteina, kao ni gubitka vitamina.

7. tijekom sušenja raspršivanjem mogu se automatski regulirati parametri sušenja i osobine gotovog proizvoda (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997)



Slika 4: Shematski prikaz proizvodnje sirutke u prahu (Chegini i sur., 2014)

Prah iz komore za sušenje izlazi s nešto većom vlažnošću (10–14 %), a zatim se vrši naknadno sušenje. U ovisnosti od vrste sirutke, vrše se sljedeći postupci:

Kod slatke sirutke prah se suši upotrebom vibracione sušnice u dvije sekcije. U prvoj sekciji sa zrakom sobne temperature se stabilizira aglomerat, a u drugoj zrakom temperature 100 °C se uklanja preostala vlaga u proizvodu. Nakon toga prah se hladi zrakom temperature oko 11 °C.

Kisela sirutka dolazi u kontakt sa zrakom, ulazna temperatura zraka je 150 °C, a izlazna oko 55 °C. Prah na izlasku iz uređaja ima visok sadržaj vlage (10–14 %), što je preduvjet za naknadnu kristalizaciju laktoze. Ova postkristalizacija se odvija na pokretnoj traci za kristalizaciju, odakle se prah uvodi u vibracionu sušnicu, gdje se suši do sadržaja vlage ispod 5 %.

Zahvaljujući vodi od koje se sirutka većinom sastoji, svi korisni nutrijenti iz mlijeka ostaju u njoj čime ona naravno, postaje jedna od najkvalitetnijih i najpoželjnijih sirovina za proizvodnju proteina u prahu. Ultrafiltracijom sirutke kroz membrane propušta se voda, minerali i laktoza, a zadržavaju proteini sirutke. Permeat se općenito sastoji od laktoze (76-80

% ukupne suhe tvari), minerala i drugih spojeva niske molekularne mase, poput neproteinskih dušičnih spojeva. U retentatu je obično oko 60 % proteina na ukupnu suhu tvar. Poseban proces ultrafiltracije je dijafiltracija (DF). U DF procesima, retentat se razrijedi vodom i recirkulira, čime se postiže veći sadržaj proteina od 80 % ukupne suhe tvari.

Retentat dobiven postupcima UF ili DF suši se raspršivanjem, a dobiveni proizvod je komercijalno dostupan pod nazivom koncentrat proteina sirutke (WPC). Kombinacijom mikrofiltracije za uklanjanje masti i UF i dijafiltracije nastaje retentat koji sadrže 90-95 % proteina u ukupnoj suhoj tvari. Ovaj retentat nakon sušenja raspršivanjem poznat je kao izolat proteina sirutke (WPI) (Echegaray i sur., 2019).

Kao što je prethodno naznačeno, sušenje raspršivanjem posljednji je korak u proizvodnji WPC ili WPI. U industrijskoj praksi najčešće se koriste uređaji s centrifugalnim ili atomizerom pod tlakom. Korištenje ultrazvučne atomizacije (raspršivanja) predstavlja alternativu s nekoliko važnih prednosti (Gajendragadkar i Gogate, 2017).

U svim ovim procesima sušenje raspršivanjem ima ulogu uklanjanja sadržaja vode, te predstavlja pouzdan i ekonomski isplativ proces.

2.4.4. Primjena proteina sirutke

Koncentrati i izolati proteina sirutke zbog svoje iznimne hranjive vrijednosti imaju široku primjenu u prehrambenoj industriji, osobito u proizvodnji mliječnih i pekarskih proizvoda, ribe i mesa, proizvoda za dojenčad te mliječnih proizvoda namijenjenih dijabetičarima. Dodatkom proteina sirutke povećava se nutritivna vrijednost prehrambenih proizvoda, a zbog funkcionalnih svojstva kao što su geliranje, emulgiranje, kapacitet vezanja vode, viskoznost i pjenjenje, mogu iskoristiti u formulaciji različitih proizvoda (meso, mliječni proizvodi, pekarski proizvodi, sokovi itd.) s obzirom na to da utječu na konzistenciju namirnica i njenu stabilnost. (Kumar i sur., 2018).

Funkcionalnu hranu ili nutraceutike predstavljaju uglavnom bioaktivni proteini, probiotici i prebiotici (de Wit, 2001). Budući da proteini sirutke sadrže široki spektar bioaktivnih peptida koji imaju potencijalni pozitivan učinak na zdravlje, smatra se da se mogu primjenjivati kao nutraceutici, odnosno kao tvari koje su hrana ili dio hrane, a pružaju medicinske ili zdravstvene pogodnosti uključujući prevenciju ili liječenje bolesti (Friganović i sur., 2011). Funkcionalna svojstva proteina sirutke određuju cjelokupno ponašanje proteina u hrani tijekom proizvodnje, prerade, skladištenja i potrošnje. Iako su dobiveni proteini sirutke glede

nutritivnih osobina visokovrijedni, uglavnom se koriste radi svojih funkcionalnih svojstava (**Tablica 5**).

Saznanjem da su proteini sirutke nutritivno vredniji od mnogih drugih animalnih proteina (mesa, kazeina, jaja) zbog visoke biološke vrijednosti i probavljivosti, javila se mogućnost primjene ovako koncentriranih proteina u raznim granama prehrambene industrije.

Tablica 5 Upotreba koncentrata proteina sirutke u proizvodnji hrane (Jovanović i sur., 2005)

Funkcionalna svojstva	Prehrambeni proizvod
Vezivanje vode, hidratacija	Meso, napitci, kruh, kolači, kobasice
Želiranje, viskoznost	Preljevi za salate, juhe, umaci, meso
Emulgiranje	Dječja hrana, salame, preljevi za salate
Stvaranje pjene	Tučeni preljevi, hrskavi keksi, deserti

Koncentrati i izolati proteina sirutke koriste se u proizvodnji mesnih proizvoda od usitnjenog mesa (šunke, kobasice, mortadele, mesni doručak i slično) u svrhu stabilizacije istih te modifikacije udjela masti. Zbog sposobnosti proteina sirutke da vežu vodu, sprječava se trošenje mase tijekom termičke obrade i skladištenja.

Jestivi filmovi i prevlake na bazi proteina sirutke dobra su barijera koja štiti proizvod od štetnog utjecaja kisika i drugih aroma. Nepropusnost jestivih filmova za kisik povećava rok trajanja i početnu kvalitetu proizvoda jer sprječava oksidaciju sastojaka i gubitak nutritivne vrijednosti. Zbog hidrofilnog karaktera proteina sirutke jestivi filmovi i prevlake nisu dobra barijera za vlagu, što se može regulirati dodatkom lipida kojima se povećava hidrofobno svojstvo filma. U prehrambenoj industriji filmovi i prevlake na bazi proteina sirutke koriste se u svrhu produljenja roka trajanja i za zaštitu proizvoda poput jaja, orašastih plodova, mesa, ribe, voća i povrća. Kako bi se postigla željena svojstva pojedinog filma ili prevlake (barijerna, antimikrobna, i sl.), provedena su brojna istraživanja vezana uz dodatak različitih

stabilizatora, plastifikatora, ovisno o vrsti proizvoda i željenim svojstvima filma ili prevlake na bazi proteina sirutke.

U mljekarstvu se proteini sirutke najčešće koriste za proizvodnju sladoleda, jogurta i čokoladnih napitaka. Sirutka u prahu, koncentrat i izolati proteina sirutke mogu se koristiti u proizvodnji sladoleda mijenjajući obrano mlijeko u prahu, no najbolji učinak pokazuje koncentrat (s udjelom proteina više od 80 %) s obzirom da iznimno povećava viskoznost, otpornost na topljenje te smanjuje vrijeme smrzavanja (Antić, 2021).

U proizvodnji jogurta slatka sirutka u prahu može zamijeniti 2-5 % ukupnog udjela obranog mlijeka u prahu, koncentrat proteina sirutke 2 %, dok veći postoci mogu rezultirati negativnim promjenama u okusu i aromi jogurta (Antić, 2021). Dodavanjem sirutke u prahu tijekom proizvodnje povećava se stabilnost i viskoznost čime se postiže čvrsta tekstura jogurta, povećava se nutritivna vrijednost, sprječava sinereza odnosno odvajanje masti ili popuštanje gela te mijenja aroma, no dodavanjem koncentrata povećava se elastičnost i sposobnost zadržavanja vode. Također, proteini sirutke mogu se koristiti u proizvodnji sireva ili dodavati mlijeku s manje masnoće kako bi se poboljšao okus i aroma s većim brojem proteina. Istraživanja su pokazala da se dodavanjem 1 % koncentrata proteina sirutke mlijeku prije zagrijavanja, udvostručuje krutost kiselih gelova, povećava udio proteina, smanjuje udio masti (Chandrajith i Karunasena, 2018).

Sportaši imaju povećane potrebe za proteinima. Zato je važno napraviti dobar izbor proteina u odnosu na bioaktivnost, po čemu se naročito ističe protein sirutke. Proteini sirutke sadrže sve esencijalne aminokiseline, pa predstavljaju idealnu kombinaciju aminokiselina za poboljšanje fizičke konstitucije i povećanje mišićne mase. Ovi proteini bogati su i aminokiselinama razgranatog lanca, BCAA (engl. *branched chain amino acids*), koje se, za razliku od esencijalnih aminokiselina, direktno metaboliziraju u mišićnom tkivu, pa ih mišići primarno upotrebljavaju tijekom treninga za stvaranje mišićne mase i oporavak.

Leucin osigurava sintezu mišićnih proteina, a samim time i rast mišića. Istraživanja pokazuju da sportaši koji prehranom unose više leucina imaju bolju mišićnu definiciju. U odnosu na proteine iz soje, mlijeka i jaja, izolat proteina iz sirutke sadrži i do 50 % više leucina.

Proteini sirutke su dobro topljivi, lako se probavljaju i u visokom postotku apsorbiraju. Njima se pripisuje svojstvo visoke topljivosti proteina, jer za kratko vrijeme mišićima osiguravaju hranu. Predstavljaju i jaku podršku imunološkom sustavu jer podižu razinu glutaciona, koji je

organizmu neophodan za održavanje zdrave imunološke funkcije. Jaki treninzi i vježbe reduciraju količinu glutaciona, a proteini sirutke ga mogu nadoknaditi.

Za probavu proteina organizam potroši više energije nego za probavu drugih vrsta hrane. Izolat proteina sirutke sadrži zanemarivo male količine masti i ugljikohidrata i zato se smatra dodatkom prehrani s niskim glikemijskim indeksom.

Proteini imaju svojstvo da stabiliziraju razinu šećera u krvi tako što usporavaju apsorpciju glukoze unutar krvotoka. Ovo umanjuje osjećaj gladi jer se smanjuje nivo inzulina, a organizam neometano može da metabolizira masnoće (Izvor web 1).

Proteini sirutke u prahu su topljivi u mlijeku i u vodi, a osobama koje žele da u svojoj prehranu uvrste više proteina osiguravaju

- lakoprobavljive proteine,
- BCAA za izgradnju mišićne mase,
- male količine masti i ugljikohidrata.

Protein sirutke (engl. *whey protein*) je potpuno siguran proizvod i preporučuje se svima koji imaju potrebu za dodatnim unosom proteina.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovoga rada realiziran je na Katedri za tehnološko projektiranje i farmaceutsko inženjerstvo na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku, a u sklopu projekta “Primjena inovativnih tehnika ekstrakcije bioaktivnih komponenti iz nusproizvoda biljnoga podrijetla” (HRZZ-UIP-2017-05-9909).

3.1. ZADATAK

Cilj ovog rada je bio provesti sušenje raspršivanjem nusproizvoda mliječne industrije (sirutke) te utvrditi utjecaj parametara sušenja raspršivanjem na kvalitetu dobivenog proizvoda u prahu. Također je uspoređen proces sušenja sirutke sa sušenjem drugih mliječnih proizvoda (obrano i punomasno mlijeko). Sušenje raspršivanjem je provedeno pri tri temperature: 130, 150 i 180 °C, a u dobivenim prahovima je određena suha tvar i fizikalna svojstva praha.

3.2. MATERIJALI

3.2.1. Uzorci

Materijale korištene u ovom radu ustupila je tvornica Novi Domil, članica grupacije Vindija, Županja, Hrvatska; godine 2020.

U radu su korišteni:

- sirutka s udjelom suhe tvari 4 %,
- koncentrirana sirutka s udjelom suhe tvari 40 %,
- obrano mlijeko,
- punomasno mlijeko.

3.2.2. Kemikalije

Destilirana voda, 10 uS/cm (Pilot uređaj za obradu vode nanofiltracijom / reverznom osmozom, EnviroTech d.o.o.)

3.2.3. Uređaji

- homogenizator IKA Werke GmbH, Germany, ULTRA TURAX T 18 basic,
- Buchi Mini Spray Dryer B-290,
- sušionik, Thermo Scientific Heratherm,
- analitička vaga AdventurerPro,
- kromametar Konica Minolta CR-400,
- centrifuga s hlađenjem Thermo Scientific SL 8R,
- magnetna miješalica.

3.3. METODE

3.3.1. Priprema uzoraka

Prije sušenja raspršivanjem uzorci su (ukoliko je to bilo potrebno) koncentrirani do željenog udjela suhe tvari dodatkom prethodno osušenih uzoraka, a zatim homogenizirani na uređaju za disperziranje do ujednačenosti smjese.

3.3.2. Sušenje raspršivanjem

Za sušenje s raspršivanjem korišten je uređaj Buchi Mini Spray Dryer B-290 s odvlaživačem zraka (**Slika 5**). Tijekom svih pojedinačnih procesa sušenja, protok pojne smjese (5 ml/min), te protok zraka za sušenje (439 L/h) je bio konstantan. Kapacitet aspiratora bio je 100 % (35 m³/h) tijekom cijelog procesa. Izlazna temperatura kretala se između 90 i 120 °C ovisno o ulaznoj temperaturi.



Slika 5: Laboratorijski sušionik s raspršivanjem (Katalog opreme PTF)

3.3.3. Određivanje udjela suhe tvari (gravimetrijska metoda)

Aluminijska posudica s poklopcem se suši u sušioniku pri 105 °C oko dva sata sa skinutim poklopcem. Nakon sušenja posudica se zatvori poklopcem te hladi u eksikatoru, a zatim se izvaže s točnošću $\pm 0,0002$ g. U ohlađenu i izvaganu posudicu stavi se oko 1 g pripremljenog uzorka. Sve zajedno se važe s točnošću od $\pm 0,0002$ g. Aluminijska posudica s ispitivanom količinom uzorka stavi se u laboratorijski sušionik, prethodno zagrijan na $105\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$, te se zagrijava jedan sat sa otklopljenim poklopcem. Nakon hlađenja i vaganja sušenje se nastavlja toliko dugo dok razlika između dva uzastopna sušenja, u razmaku od pola sata, ne bude manja od 0,001 g. Važe se ponovno s točnošću $\pm 0,0002$ g. Udio suhe tvari (ws. tv.) računa se prema **jednadžbi 1**:

$$ws. tv = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (1)$$

gdje je: ws. tv. – udio suhe tvari [%],

m_1 – masa posudice i uzorka prije sušenja [g],

m_2 – masa posudice i uzorka nakon sušenja [g],

m_0 – masa prazne posudice [g].

3.3.4. Iskorištenje sušenja

Iskorištenje postupka sušenja raspršivanjem izračunato je prema **jednadžbi 2:**

$$\text{Iskorištenje (\%)} = \frac{P}{S} * 100 \quad (2)$$

gdje je:

P- masa praha proizvedenog postupkom sušenja raspršivanjem u gramima,

S- suha tvar ekstrakta u gramima u volumenu korištenom za sušenje.

3.3.5. Promjena boje

Za određivanje boje koristio se kromametar Konica Minolta CR-400 s nastavkom za praškaste materijale. Prije mjerenja boje u sustavima CIELab i LCh sustavima kromametar je potrebno kalibrirati pomoću kalibracijske pločice. Za svaki uzorak provedeno je 3 mjerenja u sustavima Lab i LCh. Ukupna promjena boje računala se prema **jednadžbi 3:**

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (3)$$

pri čemu parametri s indeksom „0“ označavaju vrijednosti boje za kontrolni uzorak. Za interpretaciju rezultata korištena je **Tablica 6.**

Tablica 6 Veza između ljudske percepcije i izračunate ukupne promjene boje (ΔE) (Bucić-Kojić, 2008)

Ljudska percepcija	ΔE
Nije vidljiva razlika	<0,2
Vrlo mala vidljivost razlika	0,2 – 1
Mala vidljivost razlike	1 – 3
Prosječna vidljivost razlike	3 – 6
Velika vidljivost razlike	>6

3.3.6. Određivanje indeksa apsorpcije vode (WAI) i indeksa topljivosti u vodi (WSI)

WAI i WSI određeni su prema metodi (Anderson RA, Conway HFM, Pfeiffer VF, Griffin EJ, 1969). Izvagalo se 2,5 g dobivenog praha u tariranu kivetu za centrifugiranje, volumena 50 mL. Zatim se dodalo po 30 mL destilirane vode, ispirući stijenke kivete, te su se uzorci ostavili 30 minuta stajati uz povremeno miješanje, svakih 5 minuta.

Nakon toga uzorci su se centrifugirali pri 3000 okretaja min^{-1} tijekom 15 minuta. Supernatant se dekantirao u prethodno osušene i izvagane posudice za sušenje i osušio na 105 °C do konstantne mase.

WAI je masa gela dobivenog nakon dekantiranja supernatanta po jedinici suhe tvari početnog uzorka, a računa se prema **jednadžbi 4**:

$$\text{WAI}[\text{g g}^{-1}] = \frac{\text{masa gela}}{\text{masa suhe tvari u početnom uzorku}} \quad (4)$$

WSI predstavlja masu suhe tvari u supernatantu, izraženu kao postotak suhe tvari u početnom uzorku, a računa se prema **jednadžbi 5**:

$$\text{WSI}[\%] = \frac{\text{masa suhe tvari u supernatantu}}{\text{masa suhe tvari u početnom uzorku}} \times 100 \quad (5)$$

3.3.7. Određivanje nasipne gustoće

Nasipna gustoća se određuje prema modificiranoj metodi Murakamija i sur. (2001). Uzorak se usipa u građuirani cilindar. Zabilježi se masa praznog cilindra, masa cilindra napunjenog uzorkom i očitava se volumen koji je zauzeo uzorak. Nasipna gustoća („bulk density“) u g/cm^3 određuje se kao omjer mase uzorka u cilindru i volumena uzorka u cilindru prema **jednadžbi 6**:

$$\text{Nasipna gustoća (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{muzorak (g)}}{\text{Vuzorak (cm}^3\text{)}} \quad (6)$$

Zatim se očitava volumen koji je uzorak zauzeo nakon 10 udaraca („loose density“ volumen) (4s) i nakon 100 udaraca (20s) („tapped density“ volumen). Vrijednosti za „loose“ i „tapped“ gustoću (g/cm^3) izražene su kao omjer mase uzorka usipanog u cilindar i očitano volumena nakon 10 udaraca („loose“), odnosno 100 udaraca („tapped“).

3.3.8. Močivost

Močivost ili vrijeme močenja izraženo je kao vrijeme potrebno da čestice praha probiju površinu medija sobne temperature te se istalože na dno posude (Schubert, 1980). U čašu volumena 300 mL dodano je 50 mL destilirane vode sobne temperature. Uzorci su usipani preko filter papira te je mjereno vrijeme (min) da se sav prah istaloži na dno posude.

3.3.9. Vrijeme rehidracije

Rehidracija prahova provedena je dodatkom 2 grama u 50 mL destilirane vode na 26 °C. Konstantno miješanje provedeno je u staklenoj čaši volumena 100 mL, na magnetnoj miješalici pri 880 rpm, uz upotrebu magnetnog štapića veličine 2 cm. Zabilježeno je vrijeme potrebno da se materijal potpuno otopi (Goula i Adamopoulos, 2005).

3.3.10. Higroskopnost

Približno 1 g uzorka odvagano je i ostavljen na sobnoj temperaturi u otvorenoj posudici. Masa je mjerena nakon tjedan dana. Higroskopnost je izražena kao g apsorbirane vode po g suhog praha, računa se prema **jednadžbi 7**:

$$m_{h1} = m_7 - m_0 \quad (7)$$

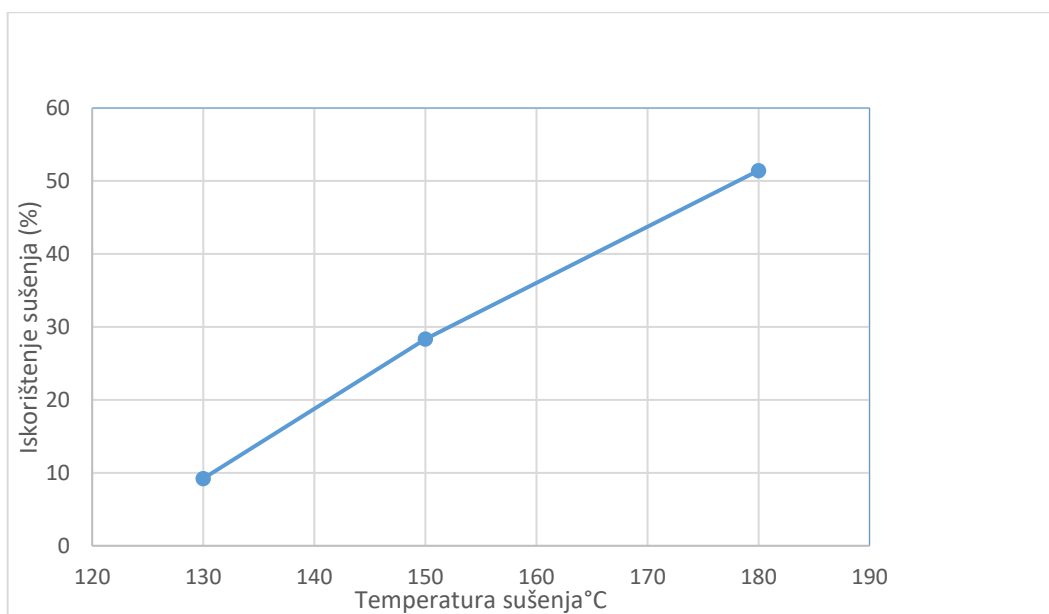
m_0 = masa nakon sušenja [g].

m_7 = masa nakon 7 dana. [g].

4. REZULTATI I RASPRAVA

Već dugi niz godina se sušenje raspršivanjem u industriji mlijeka koristi za osiguravanje mikrobiološke i kemijske stabilnosti proizvoda kao i smanjenje skladišnih kapaciteta i transportnih troškova, te u konačnici dobivanje proizvoda sa specifičnim svojstvima kao što je brza („instant“) topljivost. Ulazna temperatura pri sušenju raspršivanjem jedan je od ključnih faktora koji uvjetuje fizikalna i kemijska svojstva dobivenog proizvoda u prahu, a samim time i njegovu primjenjivost u drugim proizvodima i procesima (Schuck, 2002).

U ovom radu provedeno je sušenje raspršivanjem sirutke na temperaturama od 130 do 180 °C te je utvrđen njihov utjecaj na iskorištenje sušenja i sadržaj suhe tvari u prahu. Iz podataka prikazanim na **Grafu 1** vidljivo je da iskorištenje sirutke prilikom sušenja raspršivanjem raste s porastom temperature. S obzirom na vrlo mala iskorištenja pri 130 °C, daljnje analize (fizikalna svojstva) rađene su samo pri 150 i 180 °C. Prema Chegini i Taheri (2013) temperatura sušenja mora biti dovoljno visoka da osigura isparavanje otapala (vode) no ne previsoka, jer pri visokim temperaturama dolazi do konverzije laktoze u mliječnu kiselinu, što rezultira nižim pH u proizvodu u prahu.



Graf 1: Prikaz ovisnosti iskorištenja sušenja raspršivanjem o temperaturi pri sušenju sirutke

Iskorištenje sušenja raspršivanjem i sadržaj vlage dobivenog praha uspoređeni su s punomasnim i obranim mlijekom u prahu (**Tablica 7**).

Kod obranog i punomasnog mlijeka iskorištenje se smanjivalo s porastom temperature, pri porastu temperature sa 150 °C na 180 °C iskorištenje obranog mlijeka je opadalo s 23,75 na 10,68 %, dok je kod punomasnog mlijeka iskorištenje palo s 15,21 na 9,06 %. Razlog tome je što obrano i punomasno mlijeko sadrži više šećera od sirutke. Pri povišenim temperaturama dolazi do lijepljenja na stijenke komore za sušenje, kao i na stijenke ciklona. Pojava lijepljivosti uzrokuje značajno duže vrijeme izloženosti visokim temperaturama, što može uzrokovati denaturaciju proteina u ispitivanom proizvodu kako je to objašnjeno u teorijskom dijelu.

Povećanje temperature sušenja, pozitivno je utjecalo na udio suhe tvari u prahu za sva tri ispitivana uzorka (sirutka, punomasno i obrano mlijeko u prahu). Ipak, taj pozitivan utjecaj je bio vrlo mali kod mlijeka u prahu, dok je kod sirutke bio nešto veći (+0,73 %). Sličan trend dobiven je i u istraživanju (Rielly i Stapley, 2007) za izolat proteina sirutke.

Tablica 7 Utjecaj temperature sušenja na iskorištenje i udio suhe tvari uzoraka sirutke, obranog mlijeka i punomasnog mlijeka

Vrsta uzorka	Udio suhe tvari (%)	Iskorištenje (%)
Sirutka sušena pri 150 °C	98,49	31,05
Sirutka sušena pri 180 °C	99,22	53,45
Mlijeko obrano sušeno pri 150 °C	98,07	23,75
Mlijeko obrano sušeno pri 180 °C	98,76	10,68
Mlijeko punomasno sušeno pri 150 °C	97,35	15,21
Mlijeko punomasno sušeno pri 180 °C	97,61	9,06

Nakon provedenog sušenja raspršivanjem, u dobivenim uzorcima praha su određena fizikalna svojstva kao što su promjena boje, nasipna gustoća, močivost, hidroskopnost, vrijeme rehidracije, indeks apsorpcije vode i indeks topljivosti u vodi (**Tablica 8**). Fizikalna svojstva praha su pod izravnim utjecajem primijenjenih procesnih parametara, te su pokazatelj kvalitete i primjenjivosti dobivenog proizvoda u prahu (Chegini i sur., 2014).

Pri sušenju uzorka sirutke na temperaturi od 150 °C kod promjene boje nije vidljiva razlika $(0,1) < 0,2$, kod sušenja na temperaturi pri 180 °C postoji vrlo mala vidljivost razlike $0,2 < (0,41) < 1$. Vrlo slični rezultati su dobiveni i kod obranog mlijeka. Kod punomasnog mlijeka pri sušenju na temperaturi od 150 °C i 180 °C nije vidljiva razlika u boji $< 0,2$. Promjene boje koje se događaju prilikom sušenja moguće su uslijed djelovanja Maillardovih reakcija. Reakcije se odvijaju između slobodnih amino skupina aminokiselina i elektrofilnih grupa reducirajućih šećera što je u ispitivanom uzorku u radu laktoza, pri čemu nastaju melanini (smeđi pigmenti). Promjena boje može biti i posljedica većeg udjela zagorjelih čestica, a njihov udio utječe na boju praha. Prednost ove metode u odnosu na druge je što neznatno mijenja promjenu boje praha uslijed zagorijevanja. Iako su tijekom sušenja raspršivanjem primijenjene visoke temperature (150-180 °C) sama sirutka je u vrlo kratkom vremenskom periodu bila u kontaktu s tako visokom temperaturom.

WAI i WSI predstavljaju važne parametre koji se mogu koristiti za funkcionalnu procjenu mliječnih proizvoda u prahu. WAI predstavlja sposobnost praha za upijanje vode te je za primjenu u instant proizvodima poželjan što niži. WAI pri sušenju sirutke na temperaturi od 150 °C iznosi 2,31 a kod sušenja na temperaturi od 180 °C 2,220 odnosno pri većoj temperaturi indeks apsorpcije vode se smanjuje, isto važi i za obrano mlijeko. Pri sušenju punomasnog mlijeka na temperaturi od 150 °C indeks apsorpcije vode iznosi 1,952 dok kod sušenja pri temperaturi 180 °C indeks apsorpcije vode se povećava na 1,987. Razlog povećanja indeksa apsorpcije vode je veći postotak mliječne masti u uzorku.

Indeks topljivosti u vodi WSI kod sušenja raspršivanjem se povećava povećanjem temperature sušenja, npr. kod sušenja sirutke na 150 °C je 93,78 %, a kod sušenja na temperaturi od 180 °C iznosi 95,54 %. Glavni razlog je što porastom temperature raste i udio suhe tvari.

Rezultati i rasprava

Tablica 8 Utjecaj temperature sušenja na fizikalna svojstva praha sirutke, obranog mlijeka i punomasnog mlijeka.

Vrsta uzorka	Promjena boje	WAI	WSI (%)	Nasipna gustoća (g/cm ³)	„Loose“ gustoća (g/cm ³)	„Tapped“ gustoća (g/cm ³)	Močivost	Vrijeme rehidracije	Higroskopnost (±g)
Sirutka Vindija sušena pri 150 °C	0,10	2,310	93,78	2,543	2,347	1,662	6 min 11 s	24,5 s	+0,0215
Sirutka Vindija sušena pri 180 °C	0,41	2,220	95,54	2,871	2,357	1,881	6 min 25 s	1min 4s	+0,0399
Mlijeko obrano sušeno pri 150 °C	0,12	1,951	84,61	2,778	2,182	1,984	>40 min	52 s	+0,0951
Mlijeko obrano sušeno pri 180 °C	0,44	1,942	87,96	5,706	4,505	3,003	>40 min	1 min 18s	+0,3741
Mlijeko punomasno sušeno pri 150 °C	0,10	1,952	81,47	3,800	3,020	2,200	>40 min	56 s	+0,1780
Mlijeko punomasno sušeno pri 180 °C	0,16	1,987	82,95	5,020	3,801	2,501	>40 min	1min 35 s	+0,2137

**izražena kao promjena mase nakon tjedan dana*

Nasipna gustoća kao i „loose“ i „tapped“ gustoća raste s porastom temperature sušenja, npr. kod obranog mlijeka kada se sušenje odvija pri 150 °C nasipna gustoća iznosi 2,778 g/cm³ dok kod temperature od 180 °C iznosi 5,706 g/cm³. Razlog ovim rezultatima je što povećana ulazna temperatura sušenja ima za rezultat povećanje veličine čestica.

Pri sušenju sirutke na temperaturi od 150 °C močivost, odnosno vrijeme potrebno da čestice praha probiju površinu medija na sobnoj temperaturi istalože na dno posude iznosi 6 min., i 11 s. dok kod sušenja na temperaturi od 180 °C močivost iznosi 6 min. i 25 s. Chegini i Taheri (2013) navode da je povećanje močivosti s povećanjem temperature sušenja sirutke uzrokovano većim sadržajem suhe tvari u prahu. Mala razlika predstavlja povećanje veličine čestica uzrokovano povećanjem temperature sušenja. Kod obranog i punomasnog mlijeka taj vremenski period je dosta veći >40 min. jer uslijed isparivanja dijela vode kazeinske čestice koje su prisutne u mlijeku su bliže jedna drugoj, tako da elektronski naboj micela nije dovoljan da izvrši odbijanje uvećanih micela uslijed čega dolazi do spajanja micela i u krajnjoj liniji do nastanka gela (Carić i Milanović, 1997).

Vrijeme rehidracije se povećava porastom temperature, a predstavlja vrijeme potrebno da se materijal potpuno otopi. Kod punomasnog mlijeka vrijeme rehidracije pri 150 °C iznosi 56 s. a kod 180 °C iznosi 1 min. i 35 s. &

Higroskopnost raste s porastom temperature sušenja tako npr. kod sušenja sirutke pri temperaturi od 150 °C uzorak od 1 g primi približno 0,0215 g vode dok kod sušenja pri 180 °C uzorak primi 0,0399 g vode. Glavni razlog je to što nakon sušenja na višim temperaturama uzorak ima manji sadržaj vode. Sirutka predstavlja nusproizvod industrije mlijeka, koji se primjenom suvremenih tehnologija može transformirati u vrijedan dodatak prehrani.

5. ZAKLJUČCI

- Protein sirutke (whey protein) je definitivno najznačajniji od svih sportskih suplemenata, jer sadrži široku paletu esencijalnih aminokiselina, koje se jako brzo apsorbiraju u ljudskom organizmu, te je kroz veliki broj istraživanja dokazano da pozitivno utječe na povećanje snage i mišićne mase, te pomaže u gubljenju tjelesnih masti.
- Primjena sušenja raspršivanjem ima široku primjenu pri obradi sirutke. Najčešće se koristi kod proizvodnje proteina sirutke pri čemu se retentat suši pri visokim temperaturama relativno kratko vrijeme. Rezultat toga je odmotavanje aminokiselinskog lanca pri čemu aminokiseline postaju relativno dostupnije pri unosu u naš organizam, odnosno dolazi do ubrzavanja apsorpcije u mišićnu masu.
- Temperatura primijenjena tijekom sušenja raspršivanjem jedan je od faktora koji najviše utječu na kemijska i fizikalna svojstva dobivenog proizvoda u prahu.
- Povišenjem temperature sušenja, pospješuje se efikasnost sušenja te je sadržaj vlage u konačnom proizvodu manji, no ipak povišenjem temperature može doći do negativnih promjena u prahu (promjena boje, denaturacija proteina, aglomeracija i smanjena topljivost).
- Praćenjem fizikalnih promjena u prahu, može se jednostavno pratiti kvaliteta i osušenog proizvoda te efikasnost sušenja, a u konačnici predvidjeti primjenjivost proizvoda.

6. LITERATURA

- Abramović, A., Perenčević, M., Šćuric, M.** (1987). Proizvodnja sirutke u prahu u "Sireli", Bjelovar. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 37(2), 49-55.
- Anandharamakrishnan, C., Rielly, C. D., Stapley, A. G. F.** (2007). Effects of process variables on the denaturation of whey proteins during spray drying. *Drying Technology*, 25(5), 799-807.
- Anderson, RA., Conway, HFM., Pfeiffer, VF., Griffin, EJ.** (1969). Gelatinization of corn grits by roll- and extrusion cooking. *Cereal Science Today*, 14, 4-12.
- Antić, A.** Iskorištavanje sirutke-dostignuća i inovativni načini primjene. *Doktorska disertacija*. Veleučilište u Karlovcu. Stručni studij prehrambene tehnologije, 2021.
- Antunac, N., Hudik, S., Mikulec, N., Maletić, M., Horvat, I., Radeljević, B., Havranek, J.** (2011). Proizvodnja i kemijski sastav Istarske i Paške skute. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 61(4), 326-335.
- Babić J, Jokić S, Strelec I, Jozinović A** (2021). Katalog opreme (Equipment catalouge), Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, <http://www.ptfos.unios.hr/images/dokumenti/katalog-opreme-ptf-2021-01.pdf>
- Barukčić, I., Jakopović, K. L., Božanić, R.** (2019). Valorisation of whey and buttermilk for production of functional beverages—an overview of current possibilities. *Food technology and biotechnology*, 57(4), 448.
- Bucić-Kojić, A.** Utjecaj procesnih uvjeta i načina kruto-tekuće ekstrakcije na ekstraktibilnost fenolnih tvari iz sjemenki grožđa. *Doktorska disertacija*. Sveučilište Josipa Jurja Stross mayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2008.
- Carić, M.** (2004). Milk powders in Food Processing: Principles and Application, Iowa State Press. Iowa City, Iowa. SAD.
- Carić, M., Gregurek, L.** (2003). Retrospektiva razvoja tehnologije koncentriranih i sušenih mliječnih proizvoda. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 53(4), 293-307.
- Carić, M., Milanović, S.** (1997). Topljeni sir. Nauka.

- Carić, M., Milanović, S., Gavarić, D.** (1979). Neki aspekti industrijske prerade sirutke. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 29(10), 232-236.
- Carter, J., Greenwood, M.** (2015) "Phosphatidylserine for the Athlete." *Strength & Conditioning Journal* 37, 61-68.
- Chandrajith, V. G. G., Karunasena, G. A. D. V.** (2018). Applications of whey as a valuable ingredient in food industry. *Dairy Vet. Sci*, 6, 555698.
- Chegini, G., Taheri, M.** (2013). Whey powder: process technology and physical properties: a review. *Middle-East journal of scientific Research*, 13(10), 1377-1387.
- Chegini, G., HamidiSepehr, A., Dizaji, M. F., Mirnezami, S. V.** (2014). Study of physical and chemical properties of spray drying whey powder. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 3(2), 62.
- De Wit, J. N.** (2001). Lecturer's handbook on whey and whey products. *European whey products association*, 91.
- Dorđević, V., Paraskevopoulou, A., Mantzouridou, F., Lalou, S., Pantić, M., Bugarski, B., Nedović, V.** (2016). Encapsulation technologies for food industry. U *Emerging and traditional technologies for safe, healthy and quality food*. str. 329-382. Springer, Cham. Švicarska.
- Echegaray, N., Centeno, J. A., Carballo, J.** (2019). Dairy By-Products as Source of High Added Value Compounds: Conventional and Innovative Extraction Methods. U: *Green Extraction and Valorization of by-Products from Food Processing*, str., 23-54. CRC Press. Boca Raton, Florida, SAD.
- Farrell Jr, H. M., Jimenez-Flores, R., Bleck, G. T., Brown, E. M., Butler, J. E., Creamer, L. K., Swaisgood, H. E.** (2004). Nomenclature of the proteins of cows' milk—Sixth revision. *Journal of dairy science*, 87(6), 1641-1674.
- Friganović, E., Čalić, S., Maleš, V., Mustapić, A.** (2011). Funkcionalna hrana i potrošači. *Praktični menadžment: stručni časopis za teoriju i praksu menadžmenta*, 2(1), 51-57.
- Gajendragadkar, C. N., Gogate, P. R.** (2017). Ultrasound assisted intensified recovery of lactose from whey based on antisolvent crystallization. *Ultrasonics sonochemistry*, 38, 754-765.

- Goula, A. M., Adamopoulos, K. G.** (2005). Spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. The effect on powder properties. *Journal of food engineering*, 66(1), 35-42.
- Greenwood, M.** (2011). Effects Of Whey Protein And Casein Supplementation On Training-induced Adaptations In Older Males. *Medicine and Science in Sports and Exercise*, 43, 585-585.
- Herceg, Z., Režek, A.** (2006). Prehrambena i funkcionalna svojstva koncentrata i izolata proteina sirutke. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 56(4), 379-396.
- Jovanović, S., Barać, M., Maćej, O.** (2005). Whey proteins-properties and possibility of application. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 55(3), 215-233.
- Królczyk, J. B., Dawidziuk, T., Janiszewska-Turak, E., Solowiej, B.** (2016). Use of whey and whey preparations in the food industry-a review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 66(3), 157.
- Kumar, R., Chauhan, S. K., Shinde, G., Subramanian, V., Nadanasabapathi, S.** (2018). Whey Proteins: A potential ingredient for food industry-A review. *Asian Journal of Dairy and Food Research*, 37(4), 283-290.
- Matutinović, S., Rako, A., Kalit, S., Havranek, J.** (2007). Značaj tradicijskih sireva s posebnim osvrtom na Lećevečki sir. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 57(1), 49-65.
- Murakami, H., Yoneyama, T., Nakajima, K., Kobayashi, M.** (2001). Correlation between loose density and compactibility of granules prepared by various granulation methods. *International journal of pharmaceutics*, 216(1-2), 159-164.
- Patel, H. A., Sutariya, S. G.** (2016). Heat stable whey protein products and a process for the preparation of heat stable whey proteins U.S. Patent Application No. 15/046,034.
- Pavlič, B.** (2017)- Valorizacija sporednog proizvoda žalfije (*Salvia officinalis* L.) u cilju dobijanja bioaktivnih jedinjenja savremenim tehnikama ekstrakcije. *Doktorska disertacija*. Tehnološki fakultet u Novom Sadu.
- Popović-Vranješ, A., Vujičić, I. F.** (1997). Tehnologija surutke: monografija. Poljoprivredni fakultet Novi Sad. Novi sad. Srbija.

- Schubert, H.** (1980) Process and properties of instant powdered foods. *Food processing engineering*, 657-684.
- Schuck, P.** (2002). Spray drying of dairy products: state of the art. *Le Lait*, 82(4), 375-382.
- Singh, A., Van den Mooter, G.** (2016). Spray drying formulation of amorphous solid dispersions. *Advanced drug delivery reviews*, 100, 27-50.
- Sosnik, A., Seremeta, K. P.** (2015). Advantages and challenges of the spray-drying technology for the production of pure drug particles and drug-loaded polymeric carriers. *Advances in colloid and interface science*, 223, 40-54.
- Tratnik, L.** (2003). Uloga sirutke u proizvodnji funkcionalne mliječne hrane. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 53(4), 325-352.
- Tratnik, L., Božanić, R.** (2012). Mlijeko i mliječni proizvodi. Hrvatska mljekarska udruga.
- Tratnik, L., Rogelj, I.** (1998). Mlijeko-tehnologija, biokemija i mikrobiologija. Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb. Hrvatska.
- Vereš, M.** (1991). Osnovi konzervisanja namirnica. Poljoprivredni fakultet. Sveučilište u Novom Sadu. Novi Sad. Srbija.
- Woo, M. W., Bhandari, B.** (2013). Spray drying for food powder production. U: *Handbook of food powders*. Str. 29-56. Woodhead Publishing. Sawston. Ujedinjeno kraljevstvo.
- Web 1: www.proteini.si/me/?p=article&id=1430. (pristupljeno 21.12.2021.)