

Fizikalno kemijska usporedba sastava kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Zlatar, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:296957>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Filip Zlatar

7274/PT

**FIZIKALNO - KEMIJSKA USPOREDBA SASTAVA KRAVLJEG, KOZJEG
I OVČJEG MLIJEKA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Kemija i tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda

Mentor: Doc. dr. sc. Katarina Lisak Jakopović

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Završni rad

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno - tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za tehnologiju mlijeka i mliječnih proizvoda

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Fizikalno - kemijska usporedba sastava kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Filip Zlatar, 005820078

Sažetak: Mlijeko, kao prva hrana svakog sisavca, je najkompletnija prirodna tekućina. Iako je mlijeko primarno namijenjeno mladim sisavcima ono sadržava sve tvari neophodne za normalnu funkciju ljudskog organizma. Mljekarska industrija se smatra najinovativnijim prehrambenim sektorom u Europskoj Uniji zbog široke palete proizvoda koji se mogu dobiti iz jedne početne sirovine – mlijeka. Za odabir sirovine (s obzirom na vrstu mlijeka) i tehnološkog procesa (s obzirom na ekonomsku isplativost) potrebno je dobro poznavati fizikalno – kemijske karakteristike mlijeka. Upravo je zato cilj ovoga rada bio usporediti fizikalno - kemijski sastav tri vrste mlijeka i to kravljega, kozjega i ovčjega te analizirati i diskutirati sličnosti i razlike među njima. Na taj način će se dobiti kompletna slika navedenih vrsta mlijeka te olakšati odabir sirovine proizvođačima, odnosno potrošačima pružati informacije o nutritivnoj vrijednosti mlijeka.

Ključne riječi: kozje mlijeko, kravlje mlijeko, ovčje mlijeko, sastav, usporedba

Rad sadržava: 25 stranica, 2 slike, 8 tablica, 17 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Katarina Lisak Jakopović

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Irena Barukčić, Snježana Šimunić

Datum obrane: 9. srpanj 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Bachelor thesis
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Technology of Milk and Milk Products

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Fizikalno-kemijska usporedba sastava kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Filip Zlatar, 0058209078

Abstract: Milk, as the first food of every mammal, is the most complete natural liquid. Although milk is primarily intended for young mammals it contains all of the substances needed for a normal function of human organism. Milk industry is considered the most inovative food sector in the European Union due to its wide range of products which can be made from one starting raw material – milk. For choosing the raw material (considering the type of milk) and the technological process (considering the economical profitability) it is needed to be well informed of physico – chemical characteristics of milk. Exactly because of that, goal of this work was to compare physico – chemical composition of cow, goat and sheep milk. Another goal was to analyze and discuss similarities and differences between them. In that way we are going to get a complete picture of mentioned milks and by that we will make it easier to choose the raw material for the producers and to give consumers the informations about nutrition value of milk.

Keywords: Comparison of milks, content of milk, cow milk, goat milk, sheep milk

Thesis contains: 25 pages, 2 figures, 8 tables, 17 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD. Katarina Lisak Jakopović assistant professor

Technical support and assistance: PhD. Irena Barukčić assistant professor, Snježana Šimunić

Defence date: July 9th 2018.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Proizvodnja kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka.....	2
2.2. Sastav kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka.....	3
2.2.1. Fizikalna svojstva mlijeka.....	3
2.2.2. Kiselost mlijeka.....	4
2.2.3. Mliječna mast	5
2.2.4. Laktoza.....	6
2.2.5. Proteini	7
2.2.6. Mineralne tvari	12
2.5.7. Vitamini	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. METODE RADA	13
3.1.1 Određivanje kiselosti mlijeka	13
3.1.2 Određivanje titracijske kiselosti mlijeka.....	13
3.1.3. Određivanje udjela mliječne masti u mlijeku.....	14
3.1.4. Određivanje pepela u mlijeku	14
3.1.5. Određivanje udjela laktoze u mlijeku	14
3.1.6. Određivanje gustoće mlijeka	15
3.1.7. Određivanje ukupnog dušika u mlijeku	15
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	16
4.1. Usporedba kiselosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka	17
4.2. Usporedba sastava proteina kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka	17
4.3. Usporedba količine mliječne masti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka	19

4.4.	Usporedba količine laktoze kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka	20
4.5.	Usporedba količine mineralnih tvari kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka	21
4.6.	Usporedba količine vitamina kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka	22
5.	ZAKLJUČAK	23
6.	LITERATURA	24

1. UVOD

Šta se proizvodnje tiče, najznačajnija mlijeka na hrvatskome tržištu su kravlje, kozje i ovčje. Od ukupne količine proizvedenoga mlijeka 2016. godine (496 785 t) 98,56% je bilo kravljega, 0,63% ovčjega i 0,83% kozjega (Državni zavod za statistiku, 2017). Upravo radi njihove važnosti u Republici Hrvatskoj, u ovom radu će se uspoređivati njihov kemijski sastav. Što se tiče svjetske proizvodnje, 2017. godina završena je s proizvodnjom od 810 milijuna tona mlijeka svih vrsta (Dairy Market Review, 2018). Podaci iz 2015. godine navode kako na kravlje mlijeko otpada 83,3%, na kozje 2,45%, a ovčje je zastupljeno s 1,3% proizvodnje (IDF Bulletin, 2016). Navedeni podaci nameću zaključak kako su ta mlijeka važna i u svjetskim razmjerima.

Iako pojedine vrste mlijeka sadržavaju uglavnom iste sastojke te njihove udjele i odnose, struktura ili kvaliteta tih sastojaka (osobito proteina i masti) mogu biti vrlo različiti. To značajno utječe na njihovu prehrambenu i zdravstvenu vrijednost kao i na karakteristike proizvoda koji se iz pojedinoga mlijeka mogu proizvesti (Božanić i sur., 2018).

Zadnjih je godina u svijetu trend porasta proizvodnje kozjeg i ovčjeg mlijeka dok je kravljega u padu. To je najviše utjecaj ekonomije, ali i kupaca koji sve više cijene mlijeka drugih vrsta i njihove proizvode kao senzorski i/ili nutritivno bolje.

Cilj ovoga rada bio je odrediti fizikalno - kemijski sastav tri vrste mlijeka i to kravljega, kozjega i ovčjega te analizirati i diskutirati sličnosti i razlike među njima. Na taj način će se dobiti kompletna slika navedenih vrsta mlijeka te olakšati odabir sirovine proizvođačima i prerađivačima, odnosno potrošačima pružati informacije o nutritivnoj vrijednosti mlijeka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Proizvodnja kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Trenutno u Republici Hrvatskoj prevladava proizvodnja kravljeg mlijeka te iznosi 98,56%, a prvenstveno zbog jednostavnijeg i ekonomičnijeg intenzivnog uzgoja krava. Tek se zadnjih godina ponovno povećava proizvodnja kozjeg i ovčjeg mlijeka (dok je proizvodnja kravljeg u opadanju). Kozje mlijeko koje se nekoć puno više proizvodilo, doživjelo je veliki pad u proizvodnji nakon 2. svjetskog rata kada nova vlast uvodi zakone o zabrani uzgoja koza radi njihove navodne štetnosti po okoliš. Tek 1980-ih dolazi do ukidanja tih zabrana i laganog povećanja uzgoja i proizvodnje mlijeka. Proizvodnja ovčjeg mlijeka bila je malo konstantnija zadnjih desetljeća i uglavnom se mijenjala u ovisnosti o ekonomičnosti proizvodnje i količini potražnje na tržištu (Božanić i sur., 2018). Tablicom 1 prikazana je proizvodnja kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka prema podacima Državnog zavoda za statistiku.

Tablica 1. Domaća proizvodnja kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka te uvoz mlijeka u Hrvatsku u tonama (Državni zavod za statistiku, 2011., 2012., 2013., 2014., 2015., 2016., 2017., 2018).

	2010.	2011.	2012.	2013.	2014.	2015.	2016.	2017.
Prikupljeno kravlje	623 881	626 407	602 357	503 852	522 694	513 406	489 646	476 773
Prikupljeno kozje	4 171	4 318	4 335	3 614	3 473	3 690	4 042	4 220
Prikupljeno ovčje	2 781	2 786	2 931	2 723	3 025	2 821	3 097	2 827
Uvezeno mlijeko (samo mljekare)	60 895	31 991	61 352	112 362	96 703	113 502	146 456	153 938

2.2. Sastav kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Mlijeko sadržava nekoliko tisuća kemijskih spojeva i vrlo je kompleksnog sastava. Usporedbom kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka bit će prikazane sličnosti, ali i razlike u njihovu fizikalno-kemijskom sastavu.

Mlijeko se može smatrati emulzijom ili suspenzijom mliječne masti u vodi (ovisno o temperaturi mlijeka) u kojoj se nalaze različite otopljene tvari (otopljene mineralne tvari, laktoza, vitamini topljivi u vodi) te tvari u koloidnom stanju (proteini).

Pošto je sastav mlijeka vrlo promjenjiv, u ovom će se radu usporedbe vrsta mlijeka temeljiti na prosjecima. Na promjenjivost sastava mlijeka utječu mnogobrojni čimbenici poput pasmine, zdravstvenog stanja životinje, stadija laktacije, načina i vrste hranidbe, sezone, godišnjega doba, vrste mužnje (ručna, strojna), broja mužnji, tjelesne mase, dobi životinje i drugih (Tratnik i Božanić, 2012).

2.2.1. Fizikalna svojstva mlijeka

Gustoća je fizikalno svojstvo mlijeka i općenito predstavlja omjer mase i volumena, a ovisi o količini svih sastojaka mlijeka, ali najviše o količini mliječne masti zato što ona najviše varira, a pritom ima najmanju specifičnu težinu. Gustoća je jedan od parametara za dokazivanje patvorenja mlijeka jer se dodatkom vode u mlijeko gustoća smanjuje dok se obiranjem masti gustoća mlijeka povećava. Temeljni zahtjev za gustoću kravljeg mlijeka je raspon od 1,028 do 1,034 g/cm³ pri temperaturi od 20°C, a prosjek iznosi 1,029 g/cm³. Kozje mlijeko ima prosječno nešto višu gustoću zbog nešto nižeg udjela masti. Ovčje mlijeko usprkos značajno većem udjelu masti ima i veću gustoću. To objašnjava i puno viši sadržaj suhe tvari bez masti u mlijeku, a posebno proteina čiji je sadržaj veći za otprilike 60% (gustoća proteina iznosi 1,390 g/cm³) (Božanić i sur., 2018).

Vrelište mlijeka nešto je više od vode (oko 100,2°C) zbog otopljenih tvari. Ledište je iz istog razlog niže (od -0,517°C do -0,530°C). Ledište, iako ovisi o udjelu svih otopljenih tvari, najviše ovisi o koncentraciji laktoze. S obzirom da je laktoza vrlo konstantne koncentracije u mlijeku, krioskopskim određivanjem ledišta mlijeka najtočnije možemo kontrolirati patvorenje mlijeka

razvodnjavanjem. U usporedbi s kravljim, ovčje mlijeko ima niže ledište ($-0,570^{\circ}\text{C}$) što je posljedica više suhe tvari bez masti.

Boja mlijeka je bijela s mogućom svjetložućkastom nijansom. Bijela boja dolazi uglavnom od kazeina, ali i mliječna mast ima svoju ulogu pri odbijanju svjetla od njene površine. Za svjetložućkastu nijansu odgovoran je β -karoten (karotenoidni pigment koji se nalazi u ovojnici membrane masne globule). Pri proizvodnji sira nastaje sirutka koja je pak prozirna tekućina žućkasto-zelenkaste boje koja potječe od riboflavina (vitamin B_2) (Tratnik i Božanić, 2012). Kozje mlijeko ne sadržava β -karoten pa je iz toga razloga izrazito bijelo dok ovčje sadržava, ali izrazito malo pa je i mliječna mast ovčjeg mlijeka također izrazito bijele boje (Božanić i sur., 2018).

2.2.2. Kiselost mlijeka

Pojedini sastojci mlijeka utječu na njegovu prirodnu kiselost, a stečena je kiselost rezultat vrenja laktoze prisutnih mikroorganizama.

U sirovom, svježe pomuzenom mlijeku nema mliječne kiseline jer se ona stvara isključivo kao produkt metabolizma laktoze određenih mikroorganizama. Prirodna kiselost zato potječe od kiselih svojstava proteina, a najviše od kiselih soli (fosfata i citrata) te manji dio od plinova (CO_2), askorbinske kiseline i slobodnih masnih kiselina ili aminokiselina.

Kiselost mlijeka određuje se kao titracijska kiselost (titracija mlijeka s otopinom NaOH uz indikator fenolftalein) ili kao aktivna kiselost (pH) (Božanić i sur., 2010). Tablicom 2 su prikazane aktivne i titracijske kiselosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka.

Tablica 2. Usporedba aktivne i titracijske kiselosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka (Tratnik i Božanić 2012, Božanić i sur. 2018).

	Kravlje mlijeko	Kozje mlijeko	Ovčje mlijeko
pH	6,68	6,72	6,70
°SH	6,70	6,80	8,80

2.2.3. Mliječna mast

Mliječna mast je najpromjenjiviji sastojak mlijeka i varira u ovisnosti o mnogobrojnim već ranije nabrojanim čimbenicima. Neovisno o njima, ovčje mlijeko je najmasnije od ove tri vrste mlijeka s prosjekom od oko 7,2% (uz varijacije od 3,5% do 11,7% od početka do kraja laktacije) (Antunac i Lukač Havranek 1999.). Nakon njega slijedi kozje s prosjekom od oko 4,1% te kravlje s nešto manje, oko 3,7%. Mast najviše pridonosi energetske vrijednosti mlijeka pošto jedan gram masti nosi 9 kcal, a uz to je nosilac većine okusa, arome te dobre konzistencije i teksture. Mast se u mlijeku nalazi u obliku globula, a te globule su različitih veličina. Prosjek veličine globula se značajnije mijenja uspoređujući mlijeka krave, koze i ovce, međutim uvijek su te globule puno veće od svih drugih sastojaka u mlijeku.

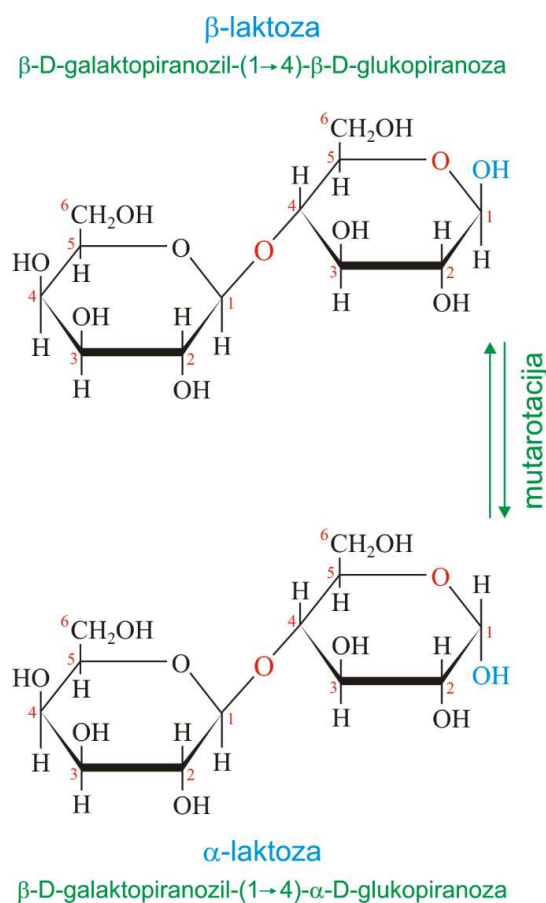
Globule masti su suspendirane u mlijeku, gdje su stabilizirane ovojem adsorpcijskog sloja odnosno membranom koja sadržava najviše bipolarnih fosfolipida koji su jednim dijelom vezani s triacilglicerolima u unutrašnjosti globule, a drugim dijelom s proteinima (glikoproteini slični globulinima) koji stabiliziraju globulu unutar plazme mlijeka. Također je bitno napomenuti da su unutar membrane smješteni i drugi funkcionalni sastojci mlijeka poput kolesterola, vitamina A, karotenoida, neutralnih glicerida, nešto mliječnih enzima te vrlo malo mineralnih tvari (sadržaj membranskih proteina). Na samoj površini membrane nalaze se adsorbirani proteini (kazein i proteini sirutke) koji dodatno stabiliziraju mliječnu mast u vodenom mediju.

Mliječna mast sadržava najviše triacilglicerola uz manji udjel mono i diacilglicerola (oko 98%). Osim toga u manjem udjelu ima fosfolipida (glavni lecitin), cerebrozida (podskupina glikosfingolipida), te sterola (glavni kolesterol). Slobodne masne kiseline variraju u ovisnosti o vrsti mlijeka, a drugi sastojci mliječne masti nalaze se uglavnom u praktički nemjerljivim koncentracijama, ali su i dalje vrlo bitni pri određivanju senzorskih svojstava i hranjive vrijednosti mlijeka. Takvi su vitamini (A, D, E, K), tvari arome (aldehidi, ketoni, itd.), karotenoidni pigmenti, glikoproteini, proteini iz plazme, endogeni enzimi, mineralne tvari, vezana voda (na hidrofilne sastojke fosfolipida i proteina).

U središtu jezgre globule prevladavaju triacilgliceroli niskog vrelišta (većinom oleinska), dok se u vanjskom dijelu globule nalaze gliceridi višeg vrelišta (najviše palmitinske) (Tratnik i Božanić, 2012).

2.2.4. Laktoza

Laktoza je disaharid specifičan za mlijeko sisavaca. Po kemijskoj strukturi sastavljena je od α -D-glukoze i β -D-galaktoze (β -galaktozil-1,4-glukoza). U mlijeku se pojavljuje kao strukturni izomer s α -oblikom i β -oblikom kao što se vidi na slici 1. Ova dva oblika razlikuju se po položaju OH skupine na anomernom C atomu glukozidnog dijela laktoze. Takva asimetričnost anomernog ugljika čini laktozu optički aktivnom pa se ona lako može odrediti polarimetrijski.



Slika 1. Struktura α i β -oblika laktoze (Generalić, 2018)

Laktoza, mliječni šećer sintetizira se u mliječnoj žlijezdi sisavaca. Unutar mliječne žlijezde α -laktalbumin služi kao regulatorna jedinica galaktozil-transferazi koja je odgovorna za sintezu laktoze iz galaktoze i glukoze. Kad se α -laktalbumin veže na galaktozil-transferazu potpomaže konverziju galaktoze u N-acetilglukozamin što rezultira sintezom laktoze iz uridil-difosfat-galaktoze i glukoze (Kamau i sur., 2010).

Laktoza u prehrani sisavaca ima višestruku ulogu te osim što osigurava energiju (3,75 kcal/g), potiče peristaltiku crijeva, olakšava probavu masti i proteina te ostalih hranjivih tvari. Posebno, zato što se nalazi u mlijeku, pomaže u apsorpciji kalcija i fosfora pa ima preventivnu ulogu u nastanku osteoporoze, a osigurava i optimalnu razinu magnezija. Laktoza u crijevima uspostavlja blago kiselu reakciju pa sprječava rast štetnih bakterija, a potiče rast korisnih bifidobakterija. Osim toga laktoza ne sudjeluje u stvaranju zubnog plaka. Zanimljivo je da je 5 puta manje slađa od saharoze pa daje samo blago slatkast okus mlijeku.

Važno je spomenuti da je laktoza vrlo probavljiv šećer (99,71%), ali postoji određeni dio ljudi koji ju teško podnose zbog manjka ili odsustva enzima laktaze (β -galaktozidaze) te se takvim osobama konzumiranje proizvoda s laktozom ne preporučuje, jer može dovesti do zdravstvenih tegoba poput glavobolje, dijareje, nadimanja i drugih u ovisnosti o količini nerazgrađene laktoze. Osobe s netolerancijom na laktozu češće obolijevaju od osteoporoze, što može biti potvrda da laktoza pomaže u apsorpciji kalcija u organizmu (Tratnik i Božanić, 2012).

Uspoređujući udjel laktoze u kravljem, kozjem i ovčjem mlijeku nema gotovo nikakve razlike i kod svih je oko 4,7-4,8%. Također, kod svih vrsta mlijeka količina laktoze opada tijekom laktacije. Ono što može utjecati na značajan pad laktoze (do 2%) je mastitis (upala mliječne žlijezde), ali se takvo mlijeko ne smije koristiti ni kao konzumno niti u proizvodnji.

Fermentacijom dio laktoze (do 30%) većinski prelazi u mliječnu kiselinu (75-95%) te se na tome zasniva proizvodnja svih fermentiranih proizvoda (Tratnik i Božanić, 2012).

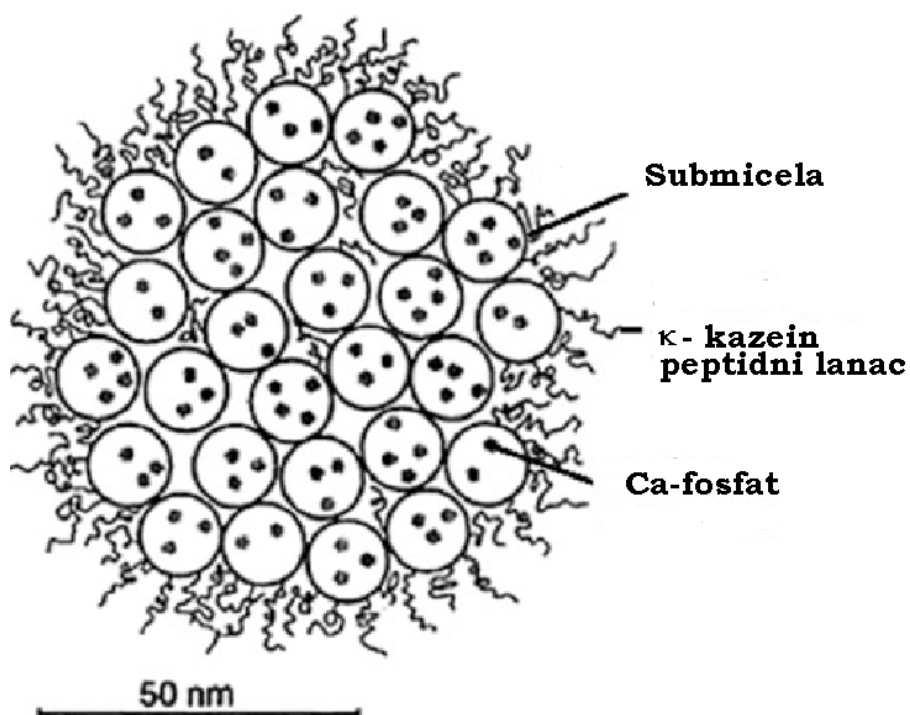
2.2.5. Proteini

Proteini mlijeka podijeljeni su na dva osnovna tipa koji se značajno razlikuju po kemijskom sastavu, strukturi, svojstvima i stabilnosti, a posebno po načinu koagulacije. To su kazein (glavni protein mlijeka) i proteini sirutke (nutritivno najvrjedniji proteini mlijeka). Mlijeko sadržava i određenu

količinu neproteinskih dušičnih tvari od kojih su najzastupljeniji peptidi, slobodne aminokiseline, amonijak, aminošećeri, kreatin, kreatinin, urea, ureinska kiselina i druge. Osim toga u mlijeku se nalaze razni minorni proteini (većinom endogeni enzimi tipa laktoperoksidaza), a razlikujemo i glikoproteine u membrani masne globule koji su vezani za fosfolipide te su vrlo slični globulinima. Međutim ti proteini nisu adsorbirani na samu površinu membrane, jer tu barijeru čine kazein i proteini sirutke iz plazme (Tratnik i Božanić, 2012).

2.2.5.1. Kazein

Kazein je glavni protein u sve tri vrste mlijeka koje su ovim radom obrađivane. Osim toga, kazein vrlo lako koagulira i proizvodnja većine sireva se svodi na njegovoj destabilizaciji i agreagaciji. Kazein se u mlijeku nalazi u obliku micela. Micela je koloidna čestica koja je vidljiva pod elektronskim mikroskopom.



Slika 2. Građa micela kazeina (Kaya-Celiker i Mallikarjunana, 2012).

Micele kazeina približno su okruglog oblika. Međutim, micele su relativno otvorene strukture zbog nešto većeg udjela prolina koji ograničava oblikovanje nabrane strukture. Takva otvorenost čini ih podložnijima proteolizi. U miceli je veći broj -COO^- skupina uspoređujući s -NH_3^+ skupinama (144:88). To im daje neto-negativan naboj i povećava im stabilnost u plazmi jer su koloidno dispergirane. Hidrofilni ostatci na površini micele sudjeluju u interakciji s vodom pa micele sadrže čak 2-3 g vode po 1 g proteina. Osim vode i proteina, micela se sastoji od kalcija te anorganskog fosfora (koloidni kalcij-fosfat) koji čine vezivnu strukturu micela.

Sama struktura micela sastoji se od puno povezanih submicela (povezanih koloidnim Ca-fosfatom) u veće micele otvorene strukture (potvrđeno elektronskim mikroskopom). Dakle manje podjedinice submicele sastoje se od različitih kazeinskih frakcija, a veća struktura, odnosno micela složena je od više (prosječno 400-500) submicela što čini tako otvorenu strukturu.

Submicele se povezuju koloidnim Ca-fosfatom preko fosfoserinskih ostataka α_{s1} , α_{s2} i β kazeina. Pošto je koloidni Ca-fosfat pozitivno nabijen, a kazeinski submicela negativno vežu se jednostavno elektrostatički. Odnos Ca i P u koloidnom Ca-fosfatu je konstantan (1,5:1) što znači da je u pitanju trikalcijev fosfat.

Micele kazeina imaju kiselost koja je posljedica većeg broja -COO^- skupina u odnosu na -NH_3^+ ostataka, kao i prisustva fosfata i nešto citrata što su kisele soli. Radi toga je pH izoelektrične točke kazeina približno 4,6 što nam je vrlo bitna značajka u proizvodnji svih svježih sireva, fermentiranih proizvoda, izolacije kazeina, ali i drugih proizvodnih procesa. Taj pH nam je tako bitan jer pri toj kiselosti dolazi do narušavanja stabilnosti kazeina te njegove agregacije i precipitacije (stvaranje gruš). Osim kiselom kazein može koagulirati djelovanjem enzima sirila, dok je pri povišenoj toplini prilično stabilan (npr. pri 100°C kazein koagulira tek nakon 12 sati).

Kazein se zapravo sastoji od više frakcija od kojih su nam najbitnije α_{s1} , α_{s2} , β i κ kazein. Te frakcije su produkti specifičnih gena sintetiziranih u mliječnoj žlijezdi.

α_s -frakcije bogate su skupinama fosfoserina koje su odgovorne za hidrofilno područje proteina zbog negativnog naboja. Radi tog negativnog naboja dosta su senzibilne (od tuda ovaj indeks "s") na ione kalcija što je od presudnog značaja kod oblikovanja micela, ali i kod razgradnje i precipitacije (povezivanje i taloženje). Ova frakcija se također sastoji od tri hidrofobna dijela koja se nalaze unutar micele kazeina.

β -kazein najhidrofobnija je frakcija s 5 fosfoserinskih ostataka. Većinski zauzima unutarnji dio micela dok su N-terminalni hidrofilni dijelovi izloženi prema otopini (Tratnik i Božanić, 2012).

κ -kazein okružuje micelu kazeina jer je najhidrofilnija frakcija pri čemu je njegov hidrofilni dio osjetljiv na ione kalcija zbog glikomakropeptida koje sadržava. Glikomakropeptidi formiraju hidratacijski ovoj oko micela što čini kazein topljivim u vodi. Takav ovoj nastaje zbog ioniziranih karboksilnih skupina u κ -kazeinu (Rogelj i sur., 2015).

2.2.5.2. Proteini sirutke

Proteini sirutke se uvelike razlikuju od kazeina po kemijskom sastavu i strukturi, veličini, obliku, funkcionalnim i tehnološkim svojstvima, ali i po hranjivoj vrijednosti te samoj količini u mlijeku.

Prvo treba naglasiti razliku u koagulaciji. Proteini sirutke su, za razliku od kazeina, vrlo stabilni na djelovanje kiseline i enzima sirila pa nam zato ostaju u otopini (sirutki) nakon koagulacije kazeina. Stabilnost proteina sirutke prema kiselini uzrok je njihove veće hidrofilnosti zbog koje pri svojoj izoelektričnoj točki i dalje sadržavaju dovoljnu količinu vezane vode, pri čemu se održava razina odbojnih sila, dovoljna da se spriječi njihova koagulacija. Obrnuto od kazeina proteini sirutke vrlo su osjetljivi na toplinu te njihova denaturacija počinje već pri 60°C.

Prema strukturi proteini sirutke su kompaktne globule. Imaju mali udjel prolina i disulfidnih veza (cistein prekriven hidrofobnim ostacima) što im omogućava vrlo nabranu strukturu. Zbog toga njihovi agregati nisu suviše čvrsti.

Proteini sirutke razlikuju se između sebe po sastavu, strukturi, obliku i veličini, pri čemu su svi puno manji od kazeina.

β -laktoglobulin glavni je protein sirutke koji je strukturiran kao dimer sačinjen od dva lanca s po 162 aminokiseline uz dvije disulfidne veze. Već pri 60°C dimer disocira u otopini i postaje prikladan za odmotavanje.

α -laktalbumin je monomer sa 123 aminokiseline uz četiri stabilne disulfidne veze. Na mjestu petlje sa 4 asparaginske kiseline i 1 lizinom veže se jedan ion Ca^{2+} što mu omogućava veću termostabilnost. To svojstvo mu se gubi pri $\text{pH} < 5$ kada gubi kalcijeve ione. Zanimljivo za ovaj protein je da sudjeluje kao jedna od dviju proteinskih podjedinica enzima koji katalizira biosintezu

laktoze (laktoza-sintetaza). Zbog toga postoji snažna korelacija između udjela α -laktalbumina i laktoze u mlijeku.

Albumin krvnog seruma u mlijeko je ustvari dospio difuzijom iz krvi sisavca te on za razliku od α -laktalbumina i β -laktoglobulina nije genetski proizvod mliječne žlijezde. On je također monomer s 582 aminokiseline uz 17 disulfidnih veza. Oblik mu je ovalni uz približno 60% α -uzvojnice. Dokazano je da veže neke metale i slobodne masne kiseline pa se smatra aktivatorom probavnih lipaza te da ima utjecaj na imunitet.

Imunoglobulini kao najtermolabilniji proteini mlijeka sadrže i ugljikohidrate (heksoze i heksozamin) pa su to ustvari glikoproteini. Svaki imunoglobulin je monomer specifične strukture u obliku slova Y. U takvoj strukturi između rašlja je mjesto za vezanje stranih antigena. Imunoglobulini kao specifična antitijela velike molarne mase imaju fiziološku funkciju za vezanje bakterija, virusa, toksina, stranih proteina i odgovorni su za prijenos imuniteta na potomstvo (uvijek ih je u kolostrumu puno više, čak do 100 puta) te su efikasna zaštita od mnogih bolesti i alergija.

Proteoza-peptoni su jedine termostabilne frakcije proteina sirutke jer su produkti djelomične hidrolize kazeina ili proteina membrane masti. Zato su male molarne mase, a ubrajaju se u fosfoglikoproteine. Bez obzira na njihovo podrijetlo, stabilni su na djelovanje mliječne kiseline, enzima sirila ili topline, a koaguliraju uporabom 12%-tne trikloroctene kiseline. Nakon te koagulacije mogu se odvojiti od filtrata u kojem zaostaju samo neproteinske dušične tvari mlijeka. Proteoze-peptoni imaju svojstva emulgatora te sposobnost stvaranja pjene zbog velike površinske aktivnosti.

Osim ovih proteina u serumu se nalaze i brojni minorni proteini poput *laktoferina* i *krvnog transferina* koji pripadaju glikoproteinima s dva čvrsto vezana iona Fe po molu što ih čini inhibitorima rasta koliformnih bakterija i nekih vrsta *Bacillus* kojima treba željezo za rast. Osim njih važni su i brojni enzimi poput laktoperoksidaze i lizozima (jedino u kolostrumu značajnije količine) koji imaju jako antimikrobno djelovanje. Minorni proteini bitni su zbog katalize raznih reakcija, donacije minerala i vitamina, ali i utječu na okus i stabilnost mlijeka (Tratnik i Božanić, 2012).

2.2.6. Mineralne tvari

Mlijeko nam je od malih nogu poznato kao dobar izvor kalcija, međutim u mlijeku se nalazi čak oko 40 minerala neki u znatnijem, a neki u beznačajnom udjelu. U tragovima pronalazimo mikroelemente (Zn, Si, J, Br, Mn, Se, Al, Fe, Bo, Cu, F, Sr, Mo i drugi), ali ih opet ne treba zanemariti jer imaju svoj utjecaj na fiziološke i biokemijske reakcije koje se zbivaju u mlijeku.

Što se makroelemenata tiče (Ca, P, Mg, Na, K, Cl, S), manje ih je različitih, ali puno veći udjel. U mlijeku se nalaze u topljivom ili netopljivom obliku te se razlikuju ovisno jesu li u ionskom, molekularnom ili koloidnom obliku. Tablica 6 prikazuje količine mineralnih tvari u kravljem, kozjem i ovčjem mlijeku.

Mineralne tvari u mlijeku utječu na njegova fizikalna svojstva. Tako kalij, natrij i kloridi utječu na osmotski tlak, dok većinom fosfati i citrati utječu na titracijsku kiselost (fosfati osobito na puferski kapacitet) i pH-vrijednost mlijeka. Mineralne tvari u ionskom obliku utječu na elektroprovodljivost, dok sve topljive soli utječu na temperaturu smrzavanja i ključanja mlijeka. Ovisno o uvjetima mineralne tvari mogu utjecati i na gustoću te viskoznost mlijeka.

Osim fizikalnih svojstava, mineralne tvari (posebno kalcij) su značajne i za tehnološka svojstva mlijeka. Pa tako kalcij utječe na veličinu micle kazeina i toplinsku stabilnost proteina. Nadalje, brzina koagulacije kazeina djelovanjem enzima sirila, čvrstoća gruša i svojstva tijesta sira su uvjetovana količinom kalcija. Osim toga, kalcij ima ulogu i u spajanju masnih globula jer njegov pozitivan naboj neutralizira negativan naboj globule masti (koji potječe od proteina na površini membrane globule) (Tratnik i Božanić, 2012).

2.5.7. Vitamini

Mlijeko je prva hrana sisavaca te sadržava sve hranjive tvari potrebne za pravilan rast i razvoj mladunčadi. Tako se u mlijeku mogu naći i svi poznati vitamini u manjoj ili većoj količini. Tablica 8 prikazuje količine vitamina kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. METODE RADA

3.1.1 Određivanje kiselosti mlijeka

Aktivna kiselost uzoraka mlijeka određivana je pH metrom (WTW pH3110, Njemačka). Prije početka provođenja analize provedena je kalibracija elektrode pH-metra. Tek kad je kalibracija provedena uslijedila je analiza uzoraka. Elektroda se potom uronila u čašu s mlijekom te nakon laganog miješanja i stabilizacije pH – vrijednost na zaslonu, očitana je pH-vrijednost. Nakon obavljenih očitavanja elektroda pH-metra je isprana destiliranom vodom, pobrisana staničevinom te uronjena u otopinu KCl-a.

3.1.2 Određivanje titracijske kiselosti mlijeka

Metoda po Soxhlet-Henklu (Sabadoš, 1998) u Republici Hrvatskoj predstavlja službenu (referentnu) titracijsku metodu za određivanje stupnja kiselosti mlijeka i mliječnih proizvoda. Prije same analize, pripremljena je standardna boja koja predstavlja nijansu do koje se mlijeko titriralo natrijevom lužinom. Standardna boja se pripremila tako što se u jednu Erlenmeyerovu tikvicu otpipetiralo 20 mL istog uzorka mlijeka kojemu će se poslije određivati kiselost i dodalo 1 mL 5 %-tne otopine kobaltovog sulfata ($\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$). U drugu Erlenmeyerovu tikvicu se otpipetiralo 20 mL mlijeka prethodno temperiranog na 20 °C te se dodalo 1 mL 2 %-tne otopine fenolftaleina. Smjesa se promiješala i titrirala 0,1 M natrijevom lužinom do postizanja blijedo ružičaste boje koja mora biti stabilna 1 minutu te uspoređivala sa standardnom bojom pripremljenom u drugoj Erlenmeyerovoj tikvici. Izračun titracijske kiselosti mlijeka provodio se prema izrazu:

$$\text{Titracijska kiselost } [\text{°SH}] = a \times 2 \times f \quad [1]$$

gdje je **a** = mL 0,1 M NaOH utrošenih za neutralizaciju 20 mL mlijeka, **f** = faktor otopine natrijeve lužine (NaOH) = 0,1 mol/l = 1.

3.1.3. Određivanje udjela mliječne masti u mlijeku

Metoda po Gerberu (Sabadoš, 1998) kojom se određivala mliječna mast zasniva se na kemijskom otapanju kazeina i zaštitne opne globula masti sumpornom kiselinom i odvajanjem masti centrifugiranjem pri čemu se količina mliječne masti očitava na skali butirometra.

U butirometar se najprije otpipetira sumporna kiselina (10 mL), zatim mlijeko (11 mL) pa na kraju izoamilni alkohol (1 mL). Butirometar se nakon toga začepio čepom i promućkao te se potom stavio u centrifugu temperiranu na 65 °C i centrifugirao 5 minuta na 1000 – 2000 okretaja u minuti. Nakon toga se butirometar izvadio iz centrifuge te se direktno očitavala količina mliječne masti u postotcima sa skale butirometra.

3.1.4. Određivanje pepela u mlijeku

Pepeo se određivao žarenjem u Mufolnoj peći (Trajković i sur., 1983). Porculanski lončić najprije se izžario u Mufolnoj peći na temperaturi od 650 °C. U ohlađeni lončić odmjereno je 10 mL mlijeka. U mlijeko je dodana kap octene kiseline (CH_3COOH) koja grušta kazein. Zatim je uzorak stavljen u sušionik na temperaturu 105 °C dok se sasvim ne osuši. Osušeni uzorak spaljivan je na slabom plamenu dok sadržaj ne posivi. Zatim je lončić stavljen na žarenje u Mufolnu peć na temperaturu 550 °C dok sadržaj u potpunosti ne pobijeli. Potom se lončić hladio u eksikatoru, vagao i ponovno žario, pa sve do konstantne mase te se izračunao postotak pepela u uzorku.

Račun:

$$\text{pepeo u mlijeku \%} = (\text{zadnja odvaga} - \text{prazan lončić}) \times 100 / (\text{odvaga uzorka}) \quad [2]$$

3.1.5. Određivanje udjela laktoze u mlijeku

Laktoza se određivala metodom prema Loof-Schoorlu (modifikacija prema Trajković i sur., 1983) koja se bazira na redukciji metala iz alkalne otopine njihove soli, reducirajućim ugljikohidratima (u našem slučaju laktozom). U tikvicu s brušenim grlom otpipetiran je 1 ml uzorka mlijeka. Potom je

otpipetirano 24 ml destilirane vode i 25 ml Luffove otopine. Tikvica se priključila na povratno hladilo i kuhala uz lagano vrenje točno 10 minuta. Tada se tikvica skinula, ohladila pod mlazom vode te je dodano 15 ml 20% otopine kalij jodida. Zatim je oprezno, uz miješanje otpipetirano 25 ml 25%-tne otopine sumporne kiseline. Izlučeni jod titrirao se sa 0,1 M Na-tiosulfatom tako dugo dok boja uzorka nije prešla u žutu, a zatim se dodalo 1 ml svježeg 2%-tne otopine škroba i lagano nastavila titracija Na-tiosulfatom sve do prijelaza tamnoplave u putenastu boju. Usporedno se radila slijepa proba gdje umjesto 1 ml mlijeka dodano 1 ml destilirane vode.

Primjer izračuna: slijepa proba troši X ml 0,1 M natrijevog tiosulfata

uzorak troši Y ml 0,1 M natrijevog tiosulfata

$(X-Y) \times f = Z$ ml 0,1 M natrijevog tiosulfata

Tada se rezultat očita iz tablice za izračunavanje šećera po Schoorl-Luffu.

3.1.6. Određivanje gustoće mlijeka

Princip određivanja gustoće laktodenzimetrom (Bajt i sur., 1998) je Arhimedov zakon, a izvedbom metode se omogućuje direktno očitavanje rezultata. Mlijeko je naliveno do vrha menzure te se nakon toga laktodenzimetar uronio u mlijeko tako da pliva u njemu. Kad se laktodenzimetar umirio, očitava se relativna volumenska težina mlijeka.

3.1.7. Određivanje ukupnog dušika u mlijeku

Dušik u mlijeku određivao se referentnom metodom po Kjeldalhu (Božanić i sur., 2012). Metoda se temelji na reakciji uzorka (mlijeka) s koncentriranom sumpornom kiselinom te kalijevim sulfatom i bakrenim (II) sulfatom kao katalizatorom, kako bi se dušik iz organskih spojeva preveo u amonijev sulfat. Amonijak se oslobađa dodavanjem otopine natrijevog hidroksida, a zatim se destilira i apsorbira u otopinu borne kiseline koja se na kraju titrira kiselom otopinom. U kivetu je dodano 5g uzorka, 15 g kalijevog sulfata, 1 ml otopine bakrenog sulfata i 25 ml sumporne kiseline. Nakon reakcije te stabilizacije sadržaja tikvice uslijedilo je kuhanje uzoraka u jedinici za spaljivanje

te destilacija u aparaturi po Kjeldalu. Destilat je skupljan u Erlenmayer tikvicu u koju je prethodno dodano 25 mL borne kiseline. Nakon provedene destilacije, destilat je titriran s HCl-om do promjene boje iz zelene u ružičastu. Količina utrošene kiseline titracijom poslužila je za preračunavanje u količinu ukupnog dušika u uzorcima mlijeka. Udjel dušika u g po 100 g proizvoda, izračunavan je formulom [3]:

$$W_n = \frac{1,4(V-V_0)c}{m} \quad [3]$$

Pri čemu je W_n udjel dušika, V volumen standardne volumetrijske otopine kiseline (HCl) korištene pri određivanju (ml), V_0 je volumen standardne volumetrijske otopine kiseline (HCl) korištene u slijepoj probi, c je koncentracija (mol/L), a m = masa uzorka za analizu (g). Udjel proteina u mlijeku izražen je kao maseni udjel = $6,38 \times W_n$ (%).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Tablicom 3 su prikazane eksperimentalne vrijednosti fizikalno – kemijskih analiza kravljega, kozjega i ovčjeg mlijeka. Od fizikalnih svojstava mlijeka određivana je gustoća uzoraka mlijeka te se iz rezultata može vidjeti kako je ovčje mlijeko najgušće, slijedi kravlje mlijeko te na kraju kozje (tablica 3). Prema literaturi, gustoća kravljeg mlijeka kreće se u granicama od 1,028 do 1,034 g/cm³ dok granične vrijednosti za ovčje mlijeko iznose od 1,035 do 1,040 g/cm³ (Božanić i sur., 2018). Rezultati analize kravljeg i ovčjeg mlijeka se poklapaju s referentnim vrijednostima (tablica 3). Kozje mlijeko je u prosijeku nešto gušće od kravljeg, što se nije poklopilo s dobivenim rezultatima. Razlog tome je najvjerojatnije zbog manje količine mliječne masti u kozjem mlijeku nego što je to uobičajeno. Taj manjak mliječne masti u uzorku sirovog kozjeg mlijeka se može pripisati stadiju laktacije, s obzirom da je analizirano mlijeko bilo upravo s početka laktacije koza, a takvo mlijeko ima manje mliječne masti (Božanić i sur., 2018).

Tablica 3. Usporedba fizikalno–kemijskih parametara kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka dobivenih mjerenjem

	pH	°SH	Proteini (%)	Mliječna mast (%)	Laktoza (%)	Pepeo (%)	Gustoća (g/L)
Kravlje	6,85	6,8	3,4	4,1	4,7	0,7	1033,0
Kozje	6,62	5,4	3,5	3,0	3,7	0,8	1029,5
Ovčje	6,64	8,9	4,6	8,0	4,6	0,8	1034,0

4.1. Usporedba kiselosti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Iz tablice 3 se može vidjeti kako kravlje mlijeko ima najveću pH-vrijednost te iznosi 6,85 pH jedinica, dok je pH-vrijednost kozjeg i ovčjeg mlijeka približno jednaka (tablica 3). Aktivna kiselost mlijeka se zbog puferskog kapaciteta kreće u užim granicama te može biti između 6,5 – 6,8 pH-jedinica. Mlijeko ima relativno veliki puferski kapacitet (broj molova kiseline ili lužine da se pH-vrijednost promijeni za jedinicu) na što većinski utječu kazein i topljivi fosfati te citrati. Puferski kapacitet je izraženiji kod ovčjeg mlijeka koje zbog veće koncentracije kazeina ima titracijsku kiselost veću za čak 2°SH dok se pH vrijednost ovčjeg ne razlikuje značajno od kravljeg i kozjeg mlijeka (Božanić i sur., 2018). Upravo se ova tvrdnja poklapa s rezultatima dobivenim ovim radom. °SH vrijednost ovčjeg mlijeka je iznosila 8,9 °SH što je u odnosu na kravlje mlijeko za oko 2 °SH više (tablica 3). °SH vrijednost kozjeg mlijeka je iznosila 5,4 što je u usporedbi s °SH vrijednosti kravljeg i ovčjeg mlijeka najmanje (tablica 3). Razlog tome je najvjerojatnije što kozje mlijeko ima najmanji puferski kapacitet pošto kozje mlijeko ima i najmanji udjel kazeina.

4.2. Usporedba sastava proteina kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

U prosjeku ovčje mlijeko sadržava najviše proteina i to oko 4,6%, nakon čega slijedi kozje s oko 3,6% te kravlje koje se ne razlikuje puno od kozjeg, oko 3,5% (Bylund, 2003) što se poklapa s dobivenim vrijednostima ovoga istraživanja (tablica 3). Valja napomenuti kako se količine proteina

uvelike mijenjaju kroz laktaciju te je u početku uvijek veća količina proteina sirutke, a prema kraju laktacije se njihova količina smanjuje. Iako je ovčje mlijeko najbogatije proteinima ova tri mlijeka ne razlikuju se puno po biološkoj vrijednosti jer su sva približno jednako bogata esencijalnim aminokiselinama. Kozje mlijeko jedino blago odskaače što se probavljivosti tiče zbog malo većeg udjela proteina sirutke te većeg udjela slobodnih aminokiselina (tablica 4). Osim toga razlika u probavljivosti postoji i zbog razlika u veličini promjera micela kazeina koji je u pozitivnoj korelaciji s α_s -frakcijama. Tablica 4 prikazuje prosječan proteinski sastav kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka izražen u %. Iz tablice se može vidjeti da ovčje mlijeko ima najviše kazeina u odnosu na druga dva mlijeka, pa se i s pravom naziva kazeinsko mlijeko. Zbog toga je ovčje mlijeko izuzetno pogodno za preradbu u sir zbog većeg prinosa u odnosu na kravlje i kozje mlijeko (Tratnik i Božanić, 2012., Božanić i sur., 2018).

Tablica 4. Prosječan proteinski sastav u postocima kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka (Tratnik i Božanić, 2012., Ha M. i sur., 2014., Božanić i sur., 2018).

Vrsta mlijeka	Kazein	α_s -kazein	β -kazein	κ -kazein	Proteini sirutke	α -laktalbumin	β -laktoglobulin	imunoglobulini
Kravlje	79,5	38,6	30,8	10,1	19,3	3,7	9,8	2,1
Kozje	75	19,5	48	7,5	25	4,77	13,07	3,59
Ovčje	85	30	47	7	15	1,5	10	3

Danas se u prehrani sve više ističu prednosti kozjeg mlijeka, posebno zbog onih alergičnih na proteine kravljeg mlijeka, ali i zbog bolje probavljivosti te određenih terapijskih svojstava. Dodatkom jake kiseline izravno u kozje mlijeko nastaju nježnije pahulje i to puno brže u odnosu na kravlje mlijeko koje sporije stvara veće nakupine, odnosno gruše. Ovakav pokus opisuje događanja u želucu tijekom probave, što dokazuje da se kozje mlijeko probavlja brže i lakše u odnosu na kravlje (Haenlein, 1992).

Ako uspoređujemo prinose u sirarstvu, ovčje mlijeko je definitivno pobjednik jer prednjači u količini kazeina, ali je i grušanje brže te je sami gruše puno čvršći (čak 2 puta čvršći nego onaj kravljeg mlijeka). Kozje mlijeko pak daje manji prinos nego kravlje te je gruše manje čvrstoće, čemu je razlog manja količina α_s -kazeina (Božanić i sur., 2018).

4.3. Usporedba količine mliječne masti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Prema eksperimentalnim rezultatima ovčje mlijeko ima najviše mliječne masti u odnosu na ostale dvije analizirane vrste mlijeka i to 8,0%, nakon njega slijedi kravlje s 4,1% te kozje s 3,0% (tablica 3).

Tablicom 5 prikazan je prosječni postotni udjel masnih kiselina kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka. Kozje i ovčje mlijeko uspoređujući s kravljim sadrže više masnih kiselina kraćeg lanca (od C4 do C12) (tablica 5) što daje izvrsnu probavljivost (lipaze lakše cijepaju esterske veze lanaca kraćih masnih kiselina), lakšu oksidaciju (brža energija), ali i specifičan okus i miris ovčjeg i kozjeg mlijeka. Tri masne kiseline kratkog lanca, nazvane po kozama (capra = koza, lat): kapronska (C6), kaprilna (C8) i kaprinska (C10), čine oko 20% masnih kiselina kozjeg mlijeka, ali ih je i priličan postotak u ovčjem mlijeku (oko 13%) za razliku od samo 6% u kravljem mlijeku. Zbog tih masnih kiselina kozjeg i ovčjeg mlijeka, okus i miris su im intenzivniji i jači te ih dio potrošača zbog toga ne preferira, ali ih određeni dio zato posebno cijeni (Božanić i sur., 2018).

Tablica 5. Prosječni postotni udjeli glavnih masnih kiselina u uzorcima kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka (Tratnik i Božanić, 2012., Božanić i sur. 2018).

Masne kiseline	Kravlje mlijeko	Kozje mlijeko	Ovčje mlijeko
C4 maslačna	3,30	2,99	3,51
C6 kapronska	1,60	6,25	2,90
C8 kaprilna	1,30	2,52	2,64
C10 kaprinska	3,00	10,41	7,82
C12 laurinska	3,10	5,64	4,38
C14 miristinska	9,50	12,81	10,40
C16 palmitinska	28,80	34,80	25,90
C18 stearinska	14,60	6,84	9,57
C18:1 oleinska	29,80	13,26	21,10
C18:2 linolna	2,50	3,60	3,21
C18:3 linolenska	0,12	0,88	0,80

Osim po sastavu masnih kiselina ove tri vrste mlijeka razlikuju se značajno i po promjeru masnih globula unutar mlijeka. Općenito promjer globula izrazito varira, ali gledajući prosjeke, kravlje mlijeko ima globule najvećeg promjera. Mlijeko s većim udjelom masti obično ima i globule većeg promjera koje se mogu naći pojedinačno, u paru ili u nakupinama (Tratnik i Božanić, 2012). Tablica 6 pokazuje odnos veličine i broja masnih globula u kravljem, kozjem i ovčje mlijeku.

Tablica 6. Parametri veličine i broja masnih globula u mliječnoj masti kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka (Božanić i sur. 2018)

Parametar	Kravlje mlijeko	Kozje mlijeko	Ovčje mlijeko
Određena količina masti (%)	3,40	2,90	7,2
Broj globula/mL mlijeka	$1,5 \times 10^9$	$1,9 \times 10^9$	-
Prosječni promjer (μm)	3,60	3,10	3,50

Što su masne globule manje to je i ukupna masna površina veća pa je i takva mast probavljivija jer je dostupnija lipazama koje ih onda u crijevima lakše razgrađuju. Manje masne globule raspršenije su u mlijeku što osigurava bolju homogenost te se radi toga kozje mlijeko praktički i ne treba homogenizirati. Takvo mlijeko prirodno je viskoznije i punijeg okusa. Međutim, s tehnološkog gledišta, iz takvog je mlijeka teže izdvajati mast pa je, na primjer, tehnološki puno lakše dobiti maslac iz kravljeg nego iz kozjeg mlijeka (Božanić i sur. 2018).

4.4. Usporedba količine laktoze kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Uspoređujući udjel laktoze u kravljem, kozjem i ovčjem mlijeku nema gotovo nikakve razlike i kod svih je oko 4,7-4,8%. Također, kod svih vrsta mlijeka količina laktoze opada tijekom laktacije. Ono što može utjecati na značajan pad laktoze (do 2%) je mastitis (upala mliječne žlijezde), ali se takvo mlijeko ne smije koristiti ni kao konzumno niti u proizvodnji. Prema istraživanju provedenom ovim završnim radom najmanja je razlika među ispitivanim vrstama mlijeka bila po

količini laktoze. Sve tri vrste mlijeka sadrže laktozu u prosječnom udjelu od oko 4,7% ovisno o vremenu laktacije.

4.5. Usporedba količine mineralnih tvari kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Tablicom 7 prikazane su količine mineralnih tvari kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka. Iz tablice 7 se vidi da je ovčje mlijeko najbogatije mineralnim tvarima što opet treba uzeti s rezervom. Ako govorimo o nutritivnoj vrijednosti treba znati da se u ljudski organizam apsorbiraju samo otopljene mineralne tvari, a takvih ovčje mlijeko sadržava najmanje. Zato je ipak kozje mlijeko bolji izvor topljivih mineralnih tvari (Ca, P i Mg) nego ovčje ili kravlje. Također, iz tablice je zanimljivo primjetiti veći udjel kalija i natrija u kozjem mlijeku. Spomenute mineralne tvari daju tom mlijeku jedan blago slan okus što ne preferiraju svi potrošači (Božanić i sur., 2018).

Tablica 7. Količine mineralnih tvari (mg/L) u kravljem, kozjem i ovčjem mlijeku (Božanić i sur. 2018).

Parametar	Kravlje mlijeko	Kozje mlijeko	Ovčje mlijeko
Kalcij	1200	1304	1930
Fosfor	950	1080	1580
Magnezij	130	136	180
Natrij	500	488	440
Kalij	1500	1996	1360
Kloridi	1000	1566	1600
Željezo	0,5	0,5	0,8
Cink	3,5	2,9	5,7
Bakar	0,2	0,23	0,4

4.6. Usporedba količine vitamina kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka

Ovčje je mlijeko znatno bogatije vitaminima u odnosu na kravlje te kozje (tablica 8). S obzirom na znatno veći udjel masti, ovčje mlijeko sadržava i veći udjel vitamina topljivih u mastima, prije svega vitamina A i D. Tako ovčje mlijeko sadržava dvostruko više vitamina A u odnosu na kravlje, ali i kozje mlijeko. Kravlje mlijeko za razliku od ovčjeg i kozjeg sadržava β -karoten. Razlog tome je što metabolizam ovaca i koza ima veću sposobnost pretvaranja karotena u vitamin A pa ta mlijeka gotovo i ne sadrže karoten. Upravo zbog toga je boja mliječne masti ovčjeg mlijeka izrazito bijela, a kozje mlijeko se može i razlikovati od kravljeg po vrlo bijeloj boji. Kao što se iz tablice 8 može vidjeti, ovčje mlijeko sadržava čak dva puta veću količinu vitamina D u odnosu na kravlje i tri puta veću u odnosu na kozje mlijeko. Isto tako ovčje mlijeko sadržava i znatno veću količinu vitamina B₁, B₂, B₆, B₁₂ te vitamina C u odnosu na kravlje mlijeko i kozje mlijeko.

Tablica 8. Vitaminski sastav kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka (na 100g) (Božanić i sur. 2018).

	Kravlje mlijeko	Kozje mlijeko	Ovčje mlijeko
Vitamini topljivi u mastima			
A retinol (mg)	0,035	0,040	0,083
Karoten (mg)	0,021	0	0
D kalciferol (μg)	0,08	0,06	0,18
E tokoferol (mg)	0,11	0,04	0,11
Vitamini topljivi u vodi			
B1 tiamin (mg)	0,04	0,05	0,08
B2 riboflavin (mg)	0,17	0,14	0,32
B3 niacin (mg)	0,09	0,27	-
B5 pantotenska kiselina (mg)	0,34	0,31	-
B6 piridoksin (mg)	0,04	0,05	0,08
B8 biotin (μg)	2,0	2,0	-
B9 folna kiselina (μg)	5,3	1,0	-
B12 kobalamin (μg)	0,35	0,06	0,6
Askorbinska kiselina (mg)	1,0	1,3	5,0

5. ZAKLJUČAK

S obzirom na dobivene rezultate te na dosadašnja saznanja o fizikalno – kemijskim karakteristikama kravljeg, kozjeg i ovčjeg mlijeka može se reći da su sve tri vrste mlijeka pogodne za proizvodnju te njihovu preradu.

Eksperimentalno dobiveni rezultati podudaraju se s rezultatima dostupnim u literaturi. Prema tome kravlje, kozje i ovčje mlijeko su slična mlijeka s manjim razlikama koje uvjetuju i razlike u konačnim proizvodima.

Rezultati ukazuju na neke osobite nutritivne i tehnološke prednosti kozjeg i ovčjeg mlijeka naspram kravljeg. Posebno se ističu nutritivne vrijednosti kozjeg mlijeka koje ima dokazana antimikrobna i antialergijska svojstva te se preporuča piti kao konzumno ili kao fermentirano mlijeko. Kod ovčjeg mlijeka važna je stavka sirarstvo jer su prinosi ovčjeg sira veći zbog većeg udjela mliječne masti i proteina u ovčjem mlijeku što se vidi i iz dobivenih rezultata.

Zbog toga treba poticati veću proizvodnju kozjeg i ovčjeg mlijeka raznim financijskim poticajima, ali prvenstveno obrazovanjem ljudi (i konzumenata i proizvođača) o ovim sirovinama. Kravljem mlijeku se nikako ne može osporiti titula najproizvođenijeg koju drži zbog svoje velike prednosti nad kozjim i ovčjim mlijekom, a to je niža cijena proizvodnje. Ponajviše zbog toga što krava daje puno veće količine mlijeka nego ovca i koza. Bez obzira na manju količinu proizvedenog mlijeka proizvođači svoj financijski interes mogu naći i s kozjim i ovčjim mlijekom jer su ta mlijeka oko 3 puta skuplja na tržištu, a skuplji su i proizvodi dobiveni iz tih mlijeka. Osim toga hrvatsko tržište takvim proizvodima nije zasićeno te se otvara mogućnost njihovog lakšeg plasmana. Koliko su u pojedinim dijelovima svijeta ovčje i kozje mlijeko cijenjeni pokazuje i primjer Sardinije koja ima godišnju proizvodnju ovčjeg mlijeka na razini godišnje proizvodnje kravljeg mlijeka u Hrvatskoj.

6. LITERATURA

Božanić R., Jeličić I., Bilušić T. (2010) Analiza mlijeka i mliječnih proizvoda. Plejada, Zagreb.

Božanić R., Lisak Jakopović K., Barukčić I. (2018) Vrste mlijeka, Hrvatska mljekarska udruga Zagreb.

Kaya-Celiker H., Mallikarjunana P. (2012) Better Nutrients and Therapeutics Delivery in Food Through Nanotechnology. *Food Engineering Reviews* **4**: 114-123.

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2010. (2011) *Priopćenje Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske* **1.1.30.**, Zagreb

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2011. (2012) *Priopćenje Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske* **1.1.26.**, Zagreb

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2012. (2013) *Priopćenje Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske* **1.1.30.**, Zagreb

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2013. (2014) *Priopćenje Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske* **1.1.27.**, Zagreb

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2014. (2015) *Priopćenje Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske* **1.1.27.**, Zagreb

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2015. (2016) *Priopćenje Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske* **1.1.27.**, Zagreb

Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda u 2017. (2018) *Priopćenje Državnog zavoda za statistiku Republike Hrvatske* **1.1.25.**, Zagreb

Generalić E. (2017) "Laktoza." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar, <<https://glossary.periodni.com>> Pristupljeno 10. lipnja 2018.

Haa M., El-Din Bekhitb A., McConnellc M., Masond S., Carne A. (2014) Fractionation of whey proteins from red deer (*Cervus elaphus*) milk and comparison with whey proteins from cow, sheep and goat milks. *Small Ruminant Research* **120**: 125-134.

IDF (2016): The world dairy situation 2016. Bulletin of the International Dairy Federation 485/2016, <<https://www.idfa.org/docs/default-source/d-news/world-dairy-situationsample.pdf>> Pristupljeno 28. lipnja 2018.

Matijević B., Kalit S., Božanić R., Barukčić I., Stručić D., Rogelj I., Perko B., Magdić V., Lisak Jakopović K., (2015) Sirarstvo u teoriji i praksi. Veleučilište u Karlovcu, Karlovac

Pravilnik o mlijeku i mliječnim proizvodima (2017) *Narodne novine* **64** (NN 64/2017).

Tratnik Lj., Božanić R. (2012) Mlijeko i mliječni proizvodi, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.

Tratnik Lj. (1998) Mlijeko – tehnologija, biokemija i mikrobiologija, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Filip Z.

Filip Zlatar