

**Fizičke i reološke osobine stearina i oleina dobijenih frakcionisanjem  
mlečne masti direktnim postupkom\*****(Physical and Chemical Characteristics of Stearin and Olein  
Obtained by Dry Fractionation of Milk Fat)**

Dr. Đ. KARLOVIĆ, prof. dr. J. TURKULOV, mr. E. DIMIĆ, Tehnološki fakultet, Zavod za tehnologiju ulja i masti, Novi Sad; prof. dr. V. DIVJAKOVIĆ, Prirodno-matematički fakultet, Institut za fiziku, Novi Sad

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper  
Prispjelo: 10. 11. 1988.

UDK:637.043

*Sažetak*

*Frakciona kristalizacija je termomehanički postupak koji omogućuje razdvajanje triglicerida po stepenu nezasićenosti. Ovaj tehnološki postupak u industriji ulja koristi se za dobijanje raznih tipova namenskih masti.*

*U radu je izvršeno frakcionisanje jednog uzorka mlečne masti iz rastopa tzv. direktnim postupkom. Frakciona kristalizacija rađena je u vertikalnom laboratorijskom kristalizadoru sporohodnom mešalicom (16 o/min). Rastopljena mlečna mast temperature 60 °C je kontrolisano i polagano hladena po određenom temperaturno-vremenskom režimu od 24, 25 i 26 °C. U toku procesa frakcionisanja iskristalisana frakcija triglicerida s višom tačkom topljenja (stearin) odvajana je od tečne frakcije (oleina) filtracijom na vakuumu. Kristalizacija, procena kvaliteta i mogućnosti primene dobijenih frakcija vršene su određivanjem tačke kapanja, tačke očvršćavanja i sadržajem čvrstih triglicerida.*

*Summary*

*Fractional crystallization is known as thermo-mechanical procedure that enables separation of triglycerides according to the degree of unsaturation. This technological procedure is used in oil industry for the production of various types of special fats.*

*This paper reviews the investigations on the application of the method of dry fractionation. Fractional crystallization has been carried out in vertical laboratory crystalizer with slow rotational mixer (16 r.p.m.). Melted milk fat, at the temperature of 60 °C has been slowly and under controlled conditions cooled according to predetermined temperature and time regimes up to 24, 25 and 26 °C. In the course of the procedure of fractionation, the obtained crystallized fraction of triglycerides with a higher melting point (stearin) has been separated from liquid phase (olein) by vacuum filtration. Characterization, quality evaluation and possibilities for application, for the obtained fractions, have been carried out by the determination of dropping point, solidification point and solid fat index.*

\* Referat je održan na XXVI Simpoziju za mljekarsku industriju, Lovran, 1988.

### Uvod

Proizvodi frakcione kristalizacije mlečne masti, olein i stearin, posebno su cenjeni iz više razloga (Deffense, 1987; Amer et. al., 1985):

- a) olein se koristi pri proizvodnji mleka u prahu jer se dobija proizvod koji se lakše rastvara,
- b) iz oleina moguće je dobiti novi tip maslaca koji će imati dobru mazivost i pri nižim temperaturama,
- c) stearin je pogodan za izradu šorteninga za lisnata testa i za izradu drugih tipova kolača,
- d) stearin se može koristiti i kao zamena za kakao maslac.

U zapadnoj Evropi, Japanu i nekim drugim zemljama na dan se frakcioniše oko 500 t mlečne masti (Deffense, 1987). Za frakcionisanje masti koristi se nekoliko tehnoloških postupaka. Najpoznatiji je tzv. direktni postupak frakcionisanja iz rastopa masti firme Tirtiaux iz Belgije. Po ovom postupku nakon kristalizacije se za izdvajanje stearina koristi kontinualni vakuum filter tipa Florentin (Tirtiaux, 1976). Prema tehnologiji Alfa-Lavala, čvrsta frakcija se odvaja centrifugiranjem uz primenu površinski aktivnih materija kao pomoćnih sredstava (Seuge and Vinconneau, 1975). Prema postupku firme Bernardini, pak, za frakcionisanje masti koristi se rastvarač (Bernardini, 1983). Treba reći da se od gore navedenih postupaka jedino pri frakcionisanju direktnim postupkom mogu u potpunosti sačuvati prirodna aroma i vitamini mlečne masti. Ujedno nema problema ni s uklanjanjem rastvarača ili površinski aktivnih materija. Iz tih razloga, kada se govori o frakcionisanju mlečne masti, obično se daje prednost direktnom postupku (Deffense, 1987; Amer, et. al., 1985; Tirtiaux, 1976).

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja oleina i stearina mlečne masti koji su dobijeni frakcionisanjem direktnim postupkom u laboratorijskom kristalizatoru. Cilj nam je bio da sagledamo neke tehnološke probleme oko frakcionisanja te masti i da karakterizacijom dobijenih proizvoda utvrdimo mogućnost njihove dalje primene.

### Materijal i metode rada

Za frakcionu kristalizaciju korišćena je osušena mlečna mast pripremljena iz jednog uzorka uvoznog maslaca dobijenog iz novosadske mlekare. Uzorak maslaca je rastopljen na vodenom kupatilu pri 60 °C. Nakon dekantacije masne faze dobijena mlečna mast je osušena pomoću bezvodnog natrijum-sulfata. Mlečna mast se zatim odvajala filtriranjem kroz naborani filter papir pod pritiskom azota. U ovako pripremljenoj masti sadržaj slobodnih masnih kiselina je bio 0,31%, računato na oleinsku kiselinu.

Frakciona kristalizacija je rađena u vertikalnom staklenom kristalizatoru zapremine 1500 cm<sup>3</sup>, snabdevenom sporohodnom mešalicom. Za frakcionisanje je uzimano po 1300 g osušene masti. Kristalizacija je rađena po određenom temperaturno-vremenskom programu pri čemu je mlečna mast sa 60 °C ohlađena do 24, 25 i 26 °C u toku 5 do 8 sati. Pri kristalizaciji masa se meša

mešalicom kojoj je brzina 16 o/min. Temperatura se u kristalizatoru reguliše preko ultratermostata. Dobijene frakcije su razdvajane filtracijom pri vakuumu. Zadovoljavajući prinosi stearina (od 20 do 25%) postižu se frakcionom kristalizacijom pri 24 °C. Zato će u ovom radu biti prikazane karakteristike samo frakcija koje su dobijene pri toj temperaturi.

Za ispitivanje kvaliteta polazne masti i dobijenih frakcija korišćene su uobičajene metode: tačka kapanja određena metodom po Ubbelohdeu (Bergner, et. al., 1969), tok očvršćavanja masti IUPAC metodom (Determination de la Courbe Refroidissement des Graisses, 1978), sadržaj čvrstih triglicerida dilatometrijski po metodi VNIIŽ-a (Ržehin i Sergeeva, 1962). Sastav masnih kiselina određen je gasnom hromatografijom korišćenjem čelične kolone od 1/8" dužine 2,98 m punjene sa 7,43% SP-2340 na Supelcoportu 100/120 mesha. Analize su rađene uz programiran temperaturni režim od 170 do 192 °C. Sadržaj slobodnih masnih kiselina i jodni broj masti rađen je JUS-metodama (Sl. list SFRJ 43/62). Snimci rendgenske difrakcije kristala mlečne masti, stearina i oleina rađeni su na Philipsovom difraktometru za prah u području širokog ugla ( $3^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ). Za snimanje rendgenograma korišćeno je Ni-filtrom monohromatizovano rendgensko zračenje iz Cu-anode (30 KV, 30 mA,  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ).

**Tablica 1. Sastav masnih kiselina (% metil-estera) mlečne masti i dobijenih frakcija**

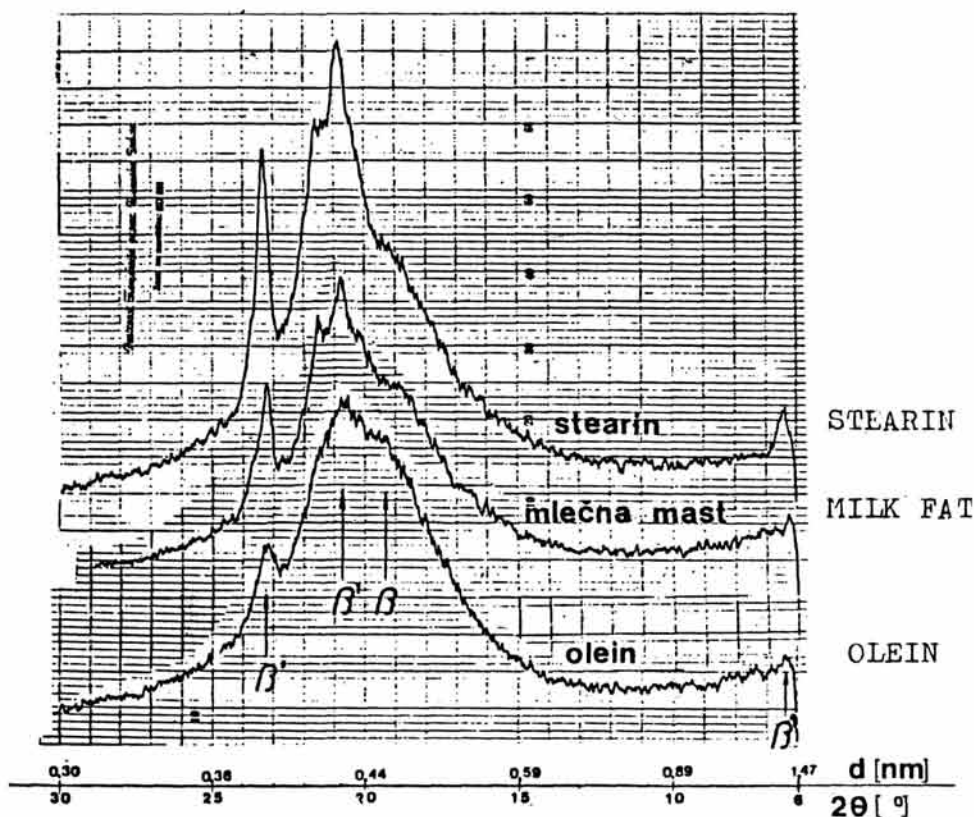
**Table 1. Composition of Fatty Acids (% methyl-esters) in Milk Fat and the Obtained Fractions**

Masna kiselina Fatty Acid	Mlečna mast Milk Fat	Oleini Oleins		Stearini Stearins	
		0—24/5	0—24/7	S—24/5	S—24/7
4:0	1,75	1,89	1,48	1,79	1,70
6:0	2,54	2,61	2,56	2,64	2,65
8:0	0,84	0,91	0,84	0,74	0,80
10:0	2,18	2,29	2,19	2,57	2,60
10:1	0,20	0,22	0,21	0,18	0,19
12:0	2,63	2,66	2,65	2,57	2,59
14:0	10,08	9,94	9,73	10,33	10,35
14:1	0,35	0,34	0,23	0,36	0,38
15:raz.	0,43	0,42	0,47	0,40	0,41
15:0	2,32	2,37	2,24	2,25	2,18
16:raz.	0,44	0,44	0,33	0,44	0,46
16:0	28,38	27,38	27,26	30,17	30,42
16:1	3,50	3,58	4,58	2,67	2,85
17:raz. + 17:0	1,34	1,32	1,31	1,48	1,46
17:1	0,60	0,64	0,65	0,59	0,60
18:0	10,64	9,90	9,74	12,10	12,90
18:1	27,56	28,64	29,13	24,82	23,62
18:2	2,31	2,46	2,50	2,01	2,10
18:3	1,57	1,65	1,72	1,35	1,25
Odnos : 18:1 Ratio 18:0	2,6	2,9	3,0	2,1	1,8

## Rezultati i diskusija

## Sastav masnih kiselina mlečne masti i dobijenih frakcija oleina i stearina

U tablici 1 prikazan je sastav masnih kiselina polazne mlečne masti i po dva uzorka oleina i stearina dobijena frakcionom kristalizacijom pri 24 °C. Iz tablice 1 vidi se da je polazni uzorak mlečne masti imao uobičajen sastav. U mlečnoj masti, pored nižemolekularnih masnih kiselina, u većem procentu su prisutne još palmitinska, stearinska i oleinska kiselina. U toku frakcionisanja najveće promene će se videti na tim kiselinama. Upoređujući međusobni odnos oleinske i stearinske kiseline (18:1/18:0) u reakcijama se lakše mogu uočiti nastale razlike u sastavu. Ako se dobijeni rezultati uporede s podacima iz literature (Deffense, 1987) vidimo da dobijeni olein i stearin po sastavu masnih kiselina veoma liče na frakcije koje su dobijene pri industrijskim uslovima frakcionisanja postupkom firme Tirtiaux.



Slika 1. Rendgenogram mlečne masti, oleina i stearina  
(uzorak 0—24/7 i S—24/7)

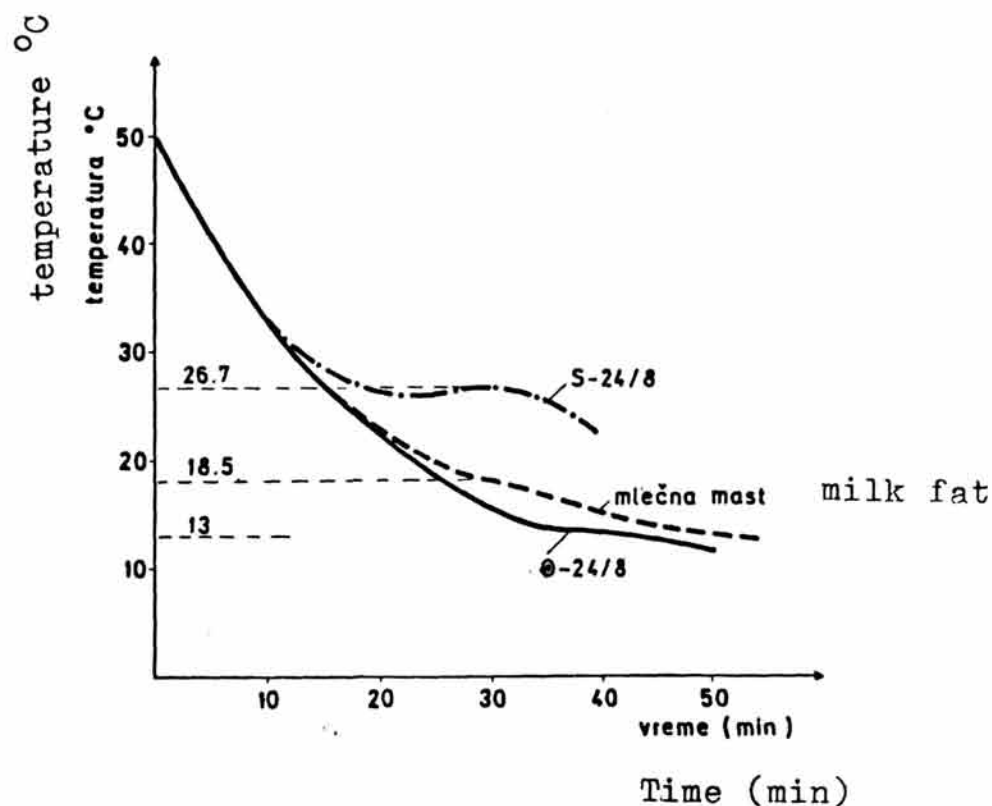
Figure 1. X Ray Diffraction Pattern of Milk Fat, Olein and Stearin  
(Sample 0—24/7 and S—24/7)

### Rendgenostrukturna analiza

Za uspešnost separacije frakcija jedan od važnih preduslova je da se pri kristalizaciji primeni takav režim koji će omogućiti stvaranje stabilnih  $\beta'$  i  $\beta$  kristalnih oblika. Na sl. 1 prikazan je rendgenogram mlečne masti i dobijenih frakcija. Svi uzorci su temperirani pri istim uslovima, a snimak je načinjen pri sobnoj temperaturi. Sa slike se vidi da najveći stepen kristalnosti pokazuje stearin s izrazito jakim maksimumima za  $\beta'$  i  $\beta$  polimorfne oblike (dominantna međuravanska rastojanja su 0,38, 0,42 i 0,46 nm), što znači da je primenjeni postupak kristalizacije omogućio formiranje stabilnih kristalnih oblika koji se lako mogu odvojiti filtracijom (Karlović i Sovilj, 1988).

### Tačka kapanja, tok očvršćavanja i jodni broj

U kojoj se meri menjaju fizičke osobine mlečne masti vidi se iz tablice 2 i slike 2.

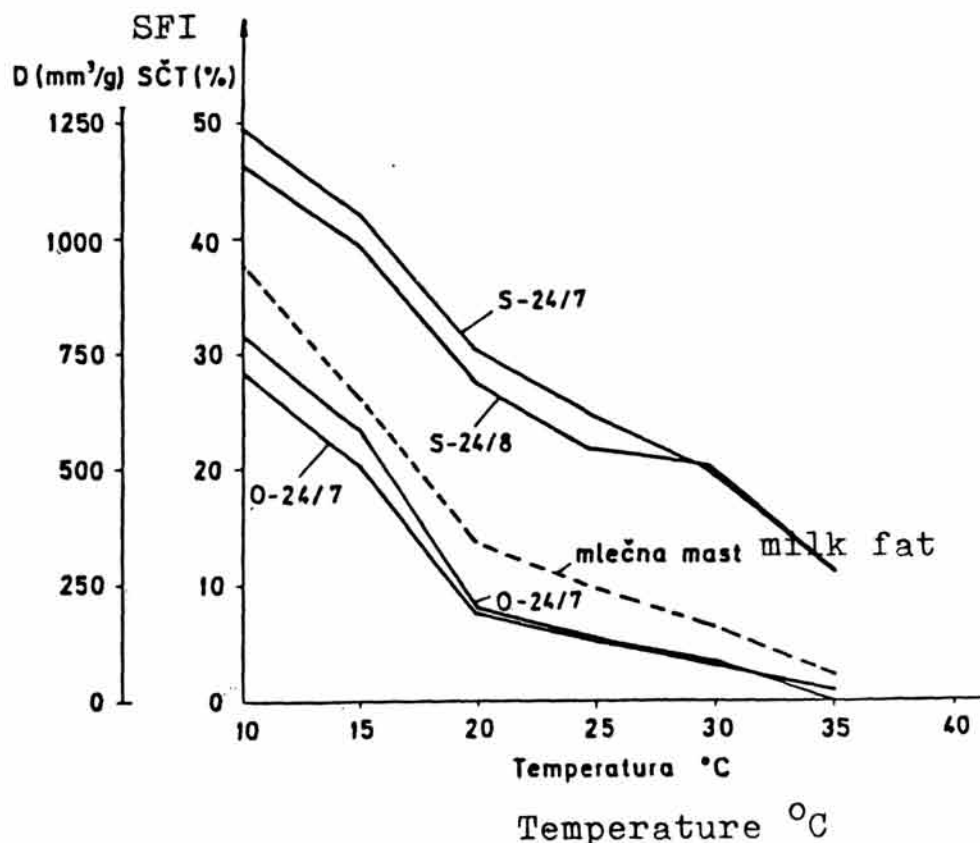


Slika 2. Kriva očvršćavanja mlečne masti i dobijenih frakcija oleina (O-24/8) i stearina (S-24/8)

Figure 2. Cooling Curve of Milk Fat, Olein (O-24/8) and Stearin (S-24/8)

**Tablica 2. Tačka kapanja i jodni broj mlečne masti iz dobijenih frakcija**  
**Table 2. Dropping Point and Iodine Value of Milk Fat and the Obtained Fractions of Olein and Stearin**

Oznaka uzorka Sample Denot.		JBr (gJ/100 g) IV	Tk (°C) Dropping point
A) Mlečna mast: MM Milk Fat		35	32,0
B) Oleini: Oleins	O—24/5	37	31,0
	O—24/7	37	29,0
	O—24/8	37	28,4
C) Stearini: Stearins	S—24/5	31	40,0
	S—24/7	30	40,0
	S—24/8	30	40,1



**Slika 3. Promena sadržaja čvrstih triglicerida s temperatorom (SČT za mlečnu mast i frakcije oleina i stearina**

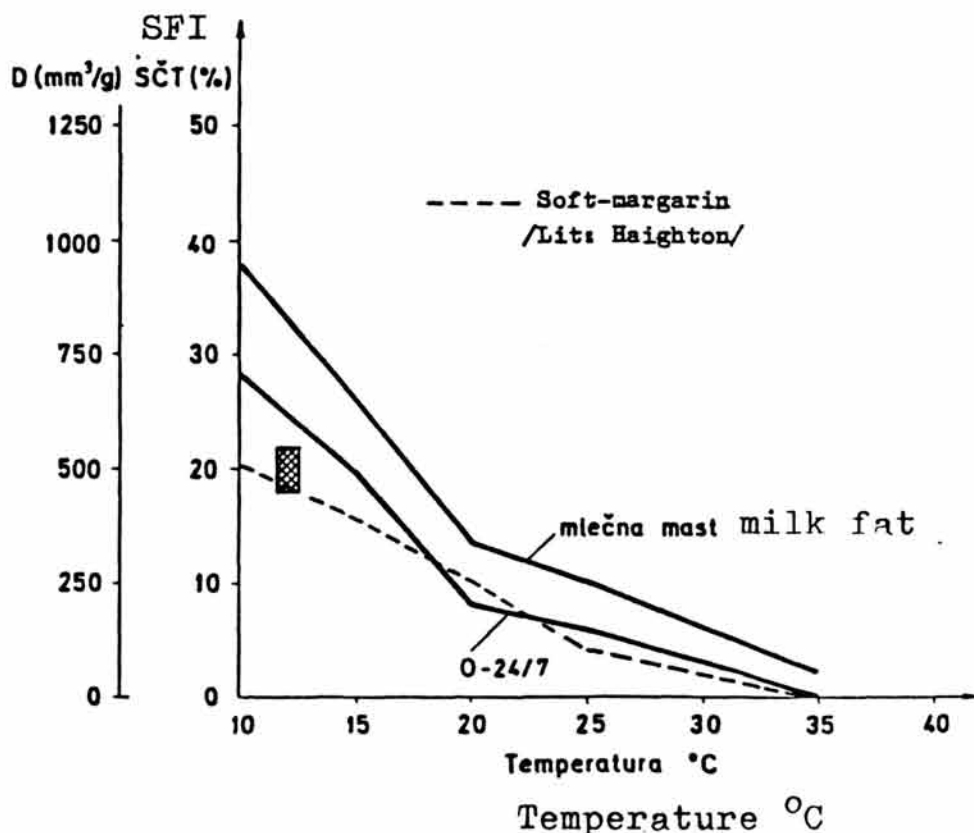
**Figure 3. Changes of the Content of Solid Triglycerides With Temperature (SFI) for Milk Fat, Olein and Stearin Fractions**

### Reološke osobine

Da bi se sagledale reološke osobine dobijenih frakcija, određen je sadržaj čvrstih triglicerida uzoraka pri 10, 15, 20, 25, 30 i 35 °C. Rezultati su prikazani na slici 3.

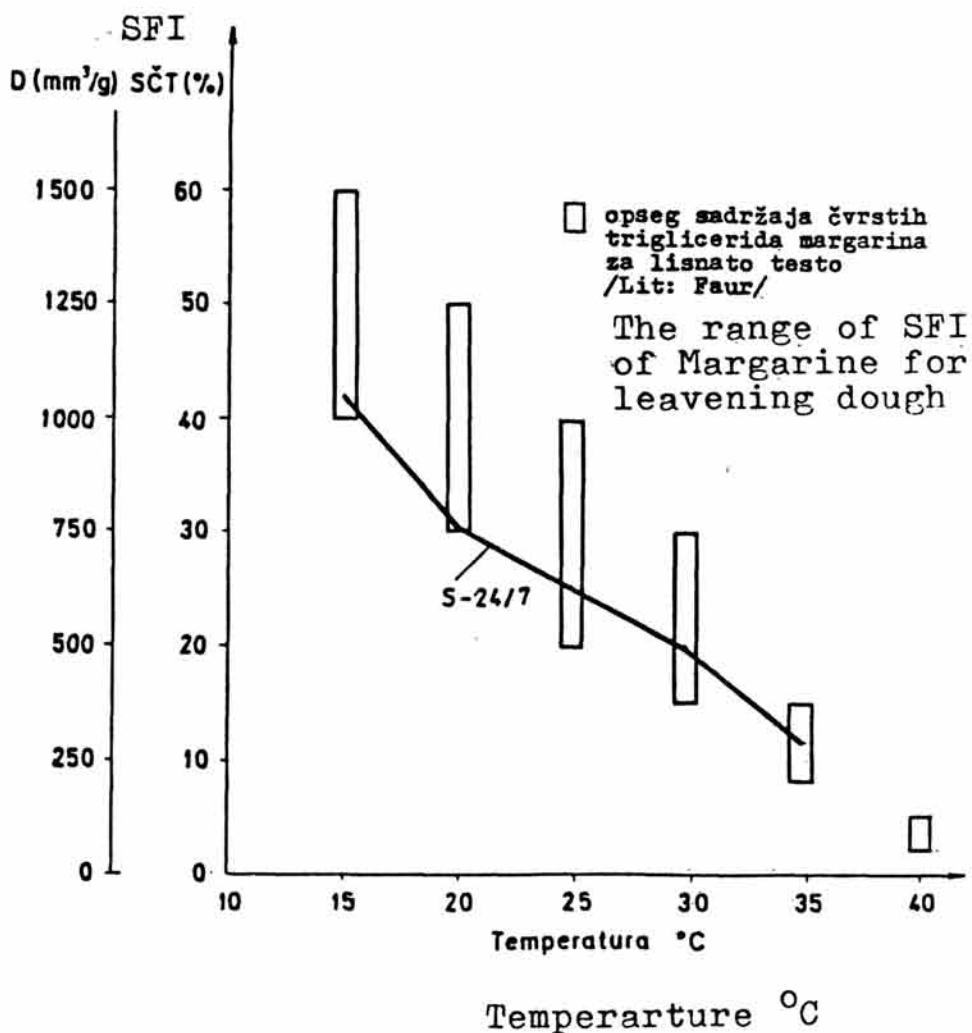
### Mogućnost primene

Mogućnost primene oleina i stearina može se sagledati ako se dobijeni pokazatelji kvaliteta uporede s podacima za određene namenske masti. Na osnovu podataka sa slike 4 vidi se da olein po svojim reološkim osobinama odgovara masnoj fazi soft margarina. To znači da se taj proizvod može koristiti pri izradi novog tipa maslaca koji će biti maziv pri nižim temperaturama. Stearin bi, s druge strane, na osnovu sadržaja čvrstih triglicerida bio pogodan za izradu kolača od lisnatog testa.



Slika 4. Promene sadržaja čvrstih triglicerida s temperaturom (SČT) za olein O—24/7, mlečnu mast i masnu fazu soft margarina

Figure 4. Changes of the Content of Solid Triglycerides With Temperature (SFI) for Olein (O—24/7), Milk Fat and Soft-Margarine



Slika 5. Promena sadržaja čvrstih triglicerida s temperaturom (SČT) za stearin S—24/7 i masnih faza margarina za lisnato testo

Figure 5. Changes of Content of Solid Triglycerides With Temperature (SFI) for Stearin and Margarine for Leavening Dough

#### Zaključak

Na osnovu rezultata istraživanja fizičkih i reoloških osobina stearina i oleina dobijenih frakcionisanjem mlečne masti direktnim postupkom mogu se doneti sledeći zaključci:



1. Zadovoljavajući prinosi stearina (od 20 do 25%) odnosno oleina (od 75 do 80%) postižu se frakcionom kristalizacijom pri 24 °C u trajanju od 5 do 8 časova.
2. Frakcija stearina sadrži više zasićenih masnih kiselina te ima niži jodni broj i višu tačku topljenja u odnosu na mlečnu mast pa je pogodna za izradu kolača od lisnatog testa.
3. Dobijene frakcije oleina zbog niže tačke topljenja i povoljnijeg sadržaja čvrstih triglicerida u temperaturnom intervalu od 10 do 25 °C pogodni su za izradu novog tipa maslaca koji ima dobru mazivost pri nižim temperaturama.

#### Literatura

- Amer, M. A., Kupanycz, D. B., Baker, B. E. (1985): Physical and Chemical Characteristics of Butterfat Fractions Obtained by Crystallization from Molten Fat, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 62 (11) 1551—1557.
- Bergner, K. G., Gander K. G., Hummel, K., Pardun, H., Petzold, H. V., Wissebach, H.: Handbuch der Lebensmittelchemie Fette und Lipoide, Springer Verlag, Berlin, 1969.
- Bernardini, E.: Vegetable Oils and Fats Processing Vol. 1 Chap XI, B. E. Oil, Rim, 1983.
- Deffense, E. (1987): Multi — Step Butteroil Fractionation and Spreadable Butter, **Fett Wiss. Technol.** 89 (5) 502—507.
- Determination de la Courbe de Refroidissement des Graisses, (1978) Methode IUPAC II. B. 5.
- Faur, L. (1980): Maitrise et controle des qualités sensorielles: tartinabilité, gout, stabilité: et des propriétés et performances rhéologiques des margarines, **Rev. Franc. Corp Gras** 27 (7) 319—325.
- Haighton, A. J. (1976): Blending, Chilling and Tempering of Margarines and Shortenings, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 53 (6) 397—399.
- JUS E. K8. 026 Sl. list SFRJ 43/62.
- JUS E. K8. 027 Sl. list SFRJ 43/62.
- Karlović, Đ., Sovilj, M.: Određivanje otpora sloja kod filtracije agregata kristala masti dobijenih frakcionom kristalizacijom, VI Sastanak hemičara Vojvodine, 17—18 novembra 1988.
- Ržehin, V. P., Sergeeva, A. G.: Rukovodstvo po metodam issledovanija, tehnohimičeskomu kontrolju i učetu proizvodstva v masložirovoj promišljenosti. Tom II VNIIZ, Lenjingrad str. 247. 1962.
- Seuge, J. P., Vinconneau, H. F.: The Alfa — Laval Lipofrac Process for continuous fractionation of Edible fats and Oils, 1975.
- Tirtiaux, F. (1976): Le fractionnement industriel des corp gras par cristalization dirigée — procédé Tirtiaux, **Oleagineux** 31 (6) 279—285.