

Frakcionácia stuženého repkového oleja

ŠTEFAN SCHMIDT—JARMILA HOJEROVÁ

Súhrn. V práci sa sledovala možnosť zvýšenia alebo zmeny úžitkovej hodnoty repkového oleja. Priemyselne stužený repkový olej a jeho neriadene preesterifikovaná forma sa následne podrobili laboratórnej frakcionácii tzv. Lanza procesom pri troch rôznych variantoch temperácie kryštalizátora. Zistilo sa, že nielen sama randomizácia tuku, ale aj pozvoľnejší pokles teploty chladiaceho média majú priaznivý vplyv na proces kryštalizácie a separácie tukových frakcií. Najmä dvojstupňovou frakcionáciou sa dosiahlo veľmi uspokojivé zlepšenie fyzikálnych vlastností získaných oleostearínov.

Výsledky práce potvrdili vhodnosť procesu frakcionácie na prípravu takých tukových frakcií, ktoré spĺňajú požiadavky pre kategóriu krehkých tukov.

Frakcionácia jedlých tukov a olejov je termomechanický separačný proces, pri ktorom dochádza k rozdeľovaniu zmesi triacylglycerolov parciálnou kryštalizáciou v kvapalnej fáze. Účelom frakcionácie tukov je získanie takých frakcií, ktoré majú vyššiu alebo inú úžitkovú hodnotu ako východiskový tuk.

Sám proces frakčnej kryštalizácie pozostáva z troch za sebou nasledujúcich krokov [1]:

- chladenie kvapalných alebo roztopených triacylglycerolov a vznik kryštaliizačných zárodkov,
- rast kryštálov na vhodnú veľkosť a tvar vzhľadom na účinnú separáciu fáz,
- separácia, izolácia a purifikácia vzniknutej kvapalnej (oleín) a tuhej (stearín) fázy.

V tukovom závode Palma, Bratislava bola nedávno inštalovaná viacúčelová linka Lipofrac firmy Alfa Laval, ktorá umožňuje frakcionovať tuky a oleje s výkonom 50 až 80 ton za 24 hodín [2]. Uvedené zariadenie umožňuje vyrábať z našej základnej suroviny, repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej a glukozinolátov, kategóriu tzv. špeciálnych tukov a olejov, mnohos-

Ing. Štefan Schmidt, CSc., Ing. Jarmila Hojerová, CSc., Katedra mlieka, tukov a hygieny požívatin, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

tranne použiteľných v potravinárskych i nepotravinárskych odvetviach. Fyzikálny spôsob delenia špecificky upravenej tukovej násady je založený na tzv. mokrom Lanza procese pomocou vodného roztoku tenzidu (emulgačný činiteľ) a anorganickkej soli (separačný činiteľ). Selektívna hydrogenácia, doplnená prípadne o preesterifikáciu triacylglycerolov musí zjavne predchádzať procesu frakcionácie stuženého alebo preesterifikovaného oleja.

Účinnosť frakcionačného procesu, ako aj kvalitu stearínových, oleínových, resp. oleostearínových (opakovaná frakcionácia) frakcií ovplyvňujú mnohé činitele, predovšetkým charakter tuku, tenzidu a elektrolytu, priebeh tzv. chladiacej krivky, ktorá určuje spôsob a rýchlosť chladenia, miešanie, spôsob prípravy a delenia disperzie, solubilita a polymorfizmus triacylglycerolov [3—5].

V tejto práci sa zaoberáme laboratórnou frakcionáciou stuženého repkového oleja a jeho neriadene preesterifikovanou formou v nadväznosti na priebeh chladiacej krivky a kvalitu získaných stearínových a oleostearínových frakcií. Práca nadväzuje v širších súvislostiach na naše predchádzajúce práce [6—9] v oblasti frakcionácie jedlých tukov a olejov.

Materiál a metódy

Frakcionovali sme parciálne hydrogenovaný repkový olej (závod Palma, Bratislava), vyrobený za bežných prevádzkových podmienok v autokláve Krupp na teplotu topenia 34°C. Časť stuženého repkového oleja (SRO) sme podrobili laboratórnej neriadenej preesterifikácii (randomizácii) pri teplote 90°C použitím bázičného katalyzátora CH_3ONa a koncentrácie 0,2 % na hmotnosť tuku. Reakciu sme uskutočnili v inertnej atmosfére suchého N_2 , pri zníženom tlaku ($2,5 \cdot 10^3$ Pa) počas 60 minút [10].

Stužený repkový olej a preesterifikovaný stužený repkový olej (PE-SRO) sme frakcionovali pri týchto podmienkach: sklená frakcionačná nádoba (výška 12 cm, šírka 8 cm) s plášťovým chladením, miešanie 10 ot. min⁻¹ prispôsobené na stieranie kryštálov tuku najmä z povrchu nádoby, skokové zmeny teplotnej vody s časovým oneskorením zvolenej teploty ca 5 min. Použili sme vždy dva kryštalizátory spojené v jednom okruhu s ultratermostatom UH4 (MLW). Hmotnosť tuku bola v každom kryštalizátore 200 g, vodný roztok aniónového tenzidu Empicol LZV (fy Olbreit Wilson, SRN) koncentrácie 0,5 % a síranu horečnatého (2 %) sme pridali v pomere 1 diel tzv. vodnej fázy na 4 diely tuku. Celkový čas frakcionácie bol vždy 7 hodín, v piatej hodine sme pridali vodnú fázu. Kvapalnú a vykryštalizovanú tuhú fázu sme oddelili centrifugáciou v bežnej laboratórnej odstredivke v sklených kyvetách pri 5000 ot. min⁻¹ (10 min) a teplote miestnosti. Získané paralelné stearínové a oleínové frakcie sme po

overení oleínov na jódové číslo a výťažnosť (kvantitu) spojili a až potom podrobili ďalšiemu analytickému zhodnoteniu.

Základné chemické a fyzikálne charakteristiky: číslo kyslosti (ČK), jódové číslo podľa Hanuša (JČ) a teplotu topenia posunom v otvorenej kapiláre (t. top.) sme stanovili podľa ČSN 58 0101 [11]. Teplotu zákalu (t. zák.) sme určili podľa americkej normy AOCS [12], obsah tuhého podielu (TP) sme zisťovali dilatometricky [12]. GLC analýzu metylesterov mastných kyselín sme urobili na sklenej náplňovej kolóne s polárnou stacionárnou fázou DEJG [10].

Výsledky a diskusia

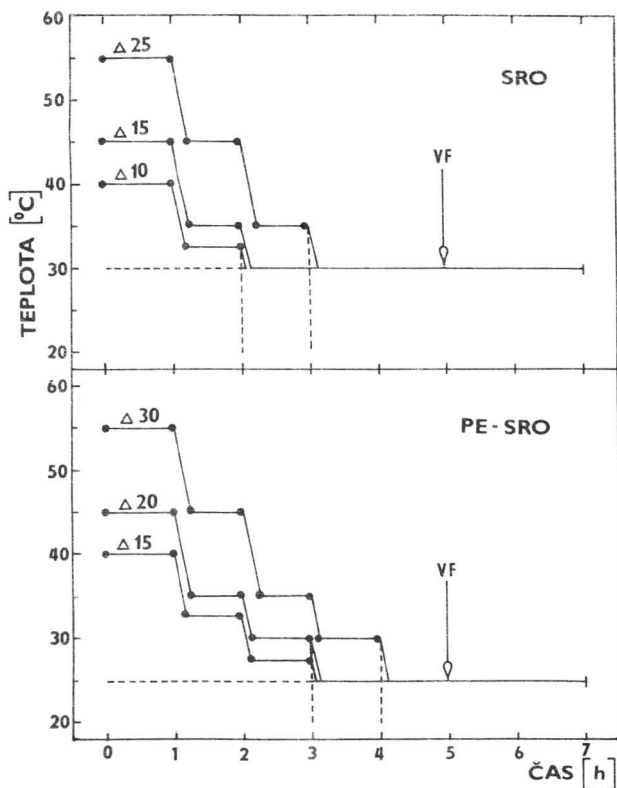
Stužený repkový olej a jeho preesterifikovaná forma mali tieto základné analytické parametre (hodnoty pre PE-SRO sú uvedené v zátvorke): JČ = 73,2 (73,4) g I₂ · 100 g⁻¹, ČK = 0,11 (0,22) mg KOH · g⁻¹, t. top. = 33,8 (31,3) °C a t. zák. = 26,9 (22,9) °C. Keďže vplyvom preesterifikácie nedochádza k zmenám v zložení mastných kyselín (MK), východiskové tuky mali tieto priemerné obsahy MK: kys. palmitová 5,7 %, kys. stearová 7,0 %, kys. olejová 79,5 %, kys. linolová 1,5 %, suma kys. arachidovej, linolénovej a gadolejovej 2,4 % a kys. eruková 3,8 %. *Trans*-formy nenasýtených MK sme nestanovili.

Koncovú frakcionačnú teplotu (t_k) pri jednostupňových frakcionáciach sme odvodili pre SRO takto: t. zák. + 3 °C = 30 °C (získali sme tak oleín O-30 a stearín S-30) a analogicky pre PE-SRO: t. zák. + 2 °C = 25 °C (O-25 a S-25). Časový priebeh chladiacej krivky temperačnej vody pre východiskové tuky je znázornený na obr. 1.

Skúšali sme tri rôzne štartovacie teploty (t_{st}) frakcionácie (55, 45 a 40 °C) s približne rovnakým krokovým poklesu teploty chladiacej vody. Vzhľadom k poklesu t. top. aj t. zák. vplyvom randomizácie, rozdiel medzi t_{st} a t_k frakcionácie bol pre PE-SRO vždy o 5 °C väčší ($\Delta 30$, $\Delta 20$ a $\Delta 15$ oproti $\Delta 25$, $\Delta 15$ a $\Delta 10$), čo sa prejavilo prirodzene aj vyšším počtom temperačných krokov, resp. menej strmejším priebehom a časovým posunom pri dosiahnutí koncovej frakcionačnej teploty.

V tab. 1 sú uvedené vybrané parametre získaných stearínov, ktoré pre názornosť porovnávame s hodnotami východiskových tukov. V spodnom riadku je uvedené percento výťažku stearínových frakcií.

V tabuľke možno porovnať na jednej strane vplyv rozdielu teplôt $t_{st} - t_k$ a na strane druhej vplyv preesterifikácie na akosť získaných stearínových frakcií. Vyššia štartovacia frakcionačná teplota sa prejavila nižšou teplotou topenia a vyšším jódovým číslom pri tuku SRO i PE-SRO. Vzástla aj tzv. krehkosť tuku, vyjadrená pomerom obsahu tuhého podielu pri 20 a 30 °C, avšak absolútne hodnoty % TP pri 10 a 30 °C boli v oboch prípadoch nižšie. Stearínové



Obr. 1. Spôsob temperácie (chladiace krivky) pri frakcionácii stuženého repkového oleja (SRO) a preesterifikovaného repkového oleja (PE-SRO). VF — čas prídavku tzv. vodnej fázy.

Fig. 1. Method of temperature treatment (cooling curves) at the fractionation of hardened rape-seed oil (SRO) and interesterified rape-seed oil (PE-SRO). VF — time of the addition of so-called water phase.

frakcie z preesterifikovaného tuku mali v každom prípade nižšiu teplotu topenia a mierne vyššie alebo zhodné jódové číslo. Sám pokles teploty topenia východiskového tuku vplyvom preesterifikácie má zjavnú príčinu v poklese trinasýtených štruktúr triacylglycerolov typu SSS (S — nasýtená MK) a ich kombinácii s kys. elaidovou (napr. SE1S), čo sa prirodzene prejavilo aj pri frakcii S-25. Výťažnosť stearínov bola pri všetkých frakcionáciach približne rovnaká, čo znamená, že rozdiely v kvalite stearínových frakcií sú dané skôr „ostrosťou“ separácie frakcií, resp. podmienkami pri procese kryštalizácie.

Na obr. 2 sú znázornené, v snahe sprehľadniť situáciu, priemerné dilatačné profily (prepočítané na % TP) frakcií S-25 a S-30 a porovnané s východiskovými tukmi.

Tabuľka 1. Fyzikálne a chemické parametre východiskových a frakcionovaných tukov
Table 1. Physical and chemical parameters of starting and fractionated fats

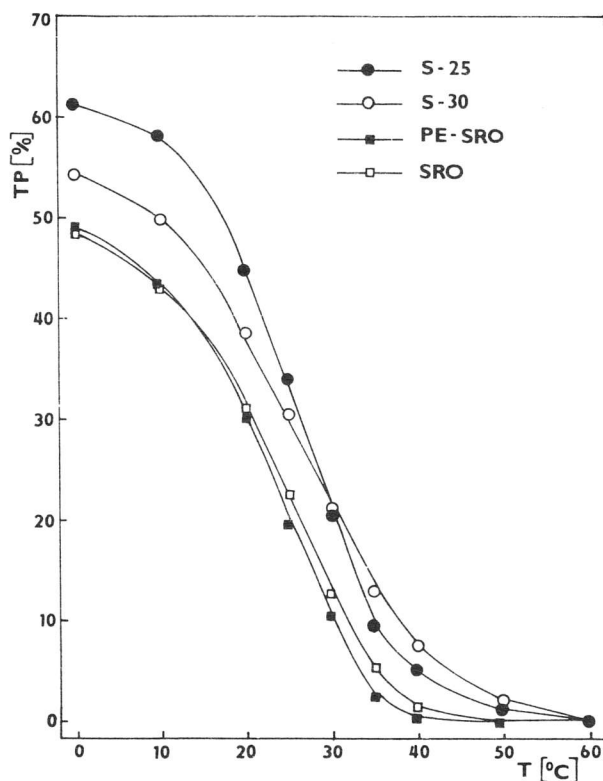
| Parameter ¹ | Druh tuku ² | | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | SRO ³ | PE-SRO ⁴ | S-30 ⁵ | S-30 | S-30 | S-25 | S-25 | S-25 |
| $t_{st} - t_k^6$ [°C] | — | — | 25 | 15 | 10 | 30 | 20 | 15 |
| t. top. ⁷ [°C] | 33,8 | 31,3 | 39,1 | 40,2 | 41,8 | 35,7 | 36,4 | 38,2 |
| JC ⁸ [%] | 73,2 | 73,4 | 70,8 | 68,7 | 67,1 | 71,6 | 69,3 | 66,9 |
| TP ⁹ [%] | | | | | | | | |
| 10 °C | 42,9 | 43,3 | 45,7 | 48,8 | 54,8 | 53,6 | 57,4 | 63,4 |
| 35 °C | 5,2 | 2,5 | 8,7 | 12,4 | 17,7 | 7,6 | 8,0 | 12,3 |
| 20/30 °C | 2,4 | 2,9 | 2,3 | 1,7 | 1,6 | 2,5 | 2,3 | 2,0 |
| Výťažnosť ¹⁰ [%] | — | — | 38 | 37 | 37 | 42 | 39 | 36 |

1 — Parameter, 2 — Type of fat, 3 — Hardened rape-seed oil, 4 — interesterified hardened rape-seed oil, 5 — Stearin fraction, 6 — Temperature difference, 7 — Melting point, 8 — Iodine number, 9 — SFI, 10 — Yield.

Čo sa týka zvýšenia krehkosti tuku je zjavný priaznivý vplyv preesterifikácie jednak už na východiskový tuk (porovnanie SRO a PE-SRO), čo je ďalej zvýraznené porovnaním krehkosti stearínových fáz S-25 versus S-30. Z hľadiska aplikácií tukov v pečivárňach (najmä tzv. náplňové tuky) a v cukrovinkárstve (napr. čokoládové polevy) je mimoriadne priaznivý pokles obsahu tuhého podielu frakcií S-25 pri teplote 35 °C, ktorá je blízka teplote ľudského tela.

Pre dvojstupňové (opakované) frakcionácie sme vybrali oleíny O-30 ($\Delta 10$) získané z SRO a O-25 ($\Delta 15$) z PE-SRO. Im zodpovedajúce stearíny mali najnižšie hodnoty krehkosti vyjadrené pomerom % TP 20/30 °C, avšak naopak najvyššie % TP pri 10 °C a najvyššie hodnoty teploty topenia, čo spolu znamená, že obsahovali najvyšší podiel štruktúr typu SSS, ktoré dominantne zvyšujú plasticitu (opak krehkosti) tuku. O to menej sa potom tento typ štruktúr triacylglycerolov vyskytoval v oleínoch, ktoré tak poskytovali dobrú východiskovú pozíciu pre podporu zvýšenia krehkosti procesom frakcionácie získaných oleostearínov.

V oboch prípadoch východiskových oleínov sme pri opakovanej frakcionácii aplikovali zhodný rozdiel $t_{st} - t_k = 30$ °C ($\Delta 30$), pričom v zmysle diskusie pri jednostupňovej frakcionácii mal tento prístup podporiť zvýšenie krehkosti oleostearínov. Základné analytické parametre východiskových oleínov boli pre

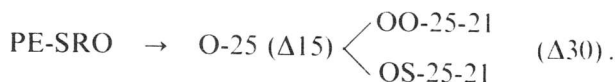
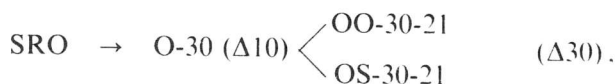


Obr. 2. Porovnanie obsahov tuhého podielu pôvodného (SRO) a presterifikovaného (PE-SRO) stuženého repkového oleja s priemerným zastúpením obsahu tuhého podielu z nich získaných stearinových frakcií

Fig. 2. Comparison between solid fat index of initial (SRO) and interesterified hardened rape-seed oil (PE-SRO) with the average solid fat index of stearin fractions recovered from them.

O-30 a O-25 (v zátvorke) tieto: t. top. = 30,4 (28,4) °C, t. zák. = 19,4 (18,8) °C a JČ = 76,0 (76,3) %.

Schéma frakcionácií:

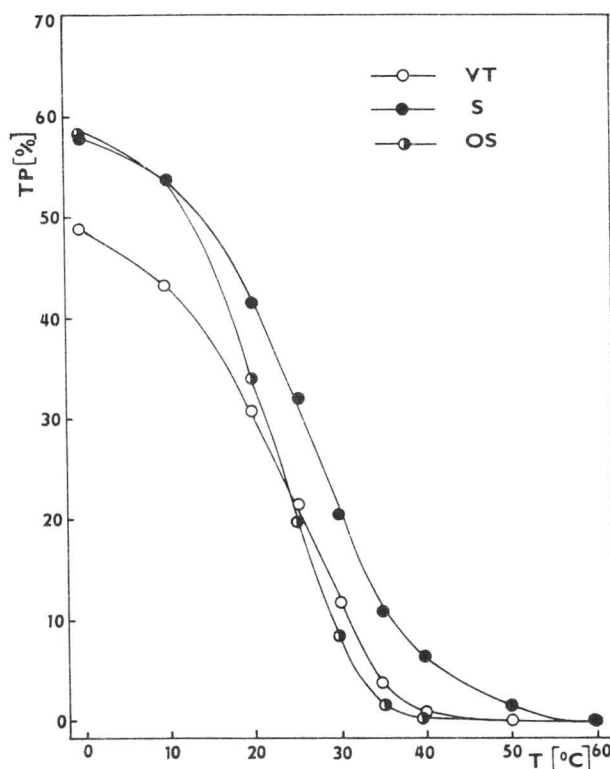


V oboch prípadoch východiskových oleínov platí zhruba $t_k = t. \text{ zák.} + 2^\circ\text{C} = 21^\circ\text{C}$ a ďalej $t_{st} = t_k + 30^\circ\text{C} = 51^\circ\text{C}$.

Podrobné analytické zhodnotenie v tabuľkovej i grafickej forme nezverejňujeme kvôli úspore priestoru. Závislosti $\% TP = f(t)$ pre oleostearíny OS-30-21 a OS-25-21 preukázali dosť podobný priebeh, avšak predsa len frakcia OS-25-21 (východiskový je randomizovaný tuk) má mierne vyššie hodnoty $\% TP$ pri teplotách 0 až 25 °C a vyšší pomer $\% TP_{20/30\text{ °C}} = 4,5$ (34,5/7,5) oproti hodnote 3,6 (33,0/9,2) z oleostearínu OS-30-21.

Na obr. 3 sumarizujeme priemerné obsahy percenta tuhého podielu východiskových tukov (VT), jednostupňovou frakcionáciou získaných stearínov (S) a opakovanou frakcionáciou získaných oleostearínov (OS).

Porovnaním týchto výrazne sumarizujúcich a zjednodušujúcich závislostí sa odкрýva metodický prístup pre „pilot-plant“, s cieľom získať tuky s krehkejšou charakteristikou, ktoré by čiastočne mohli substituovať kakaové maslo v špeciálnych tukových násadách. Preukázané bolo, že práve randomizácia môže



Obr. 3. Porovnanie priemerných obsahov tuhého podielu východiskových tukov (VT), stearínových frakcií (S) a oleostearínových frakcií (OS).

Fig. 3. Comparison between average solid fat index of starting fats (VT), stearin fractions (S) and oleostearin fractions (OS).

signifikantne vylepšiť kvalitu našich stužených tukov, ktorá je už roky daná veľmi nevhodnou charakteristikou tuzemského Ni katalyzátora (nízka aktivita a selektivita) používaného pri parciálnej katalytickej hydrogenácii a relatívne nízkou účinnosťou rafinácie (najmä odslizenia). Zjednodušene by sme mohli povedať, že ide o akési dodatočné a nepriame zvýšenie triacylglycerolovej selektivity stužovacieho procesu s priaznivým dopadom na parametre výsledného tuku. Konečný výsledok sa dá navyše zvýrazniť vhodnou temperáciou obsahu kryštalizačných nádob, ako je preukázané v príspevku. V dôsledku strmšieho temperačného spádu vznikajú pravdepodobne menej stabilné kryštalizačné modifikácie triacylglycerolov (najmä forma α), ako výsledok vzniku veľkého počtu kryštalizačných zárodkov veľkosti pod $1\ \mu\text{m}$. Tieto veľmi ochotne tvoria rôzne sférolytické zhluky, schopné zadržiavať kvapalnú fázu vo vnútri tuhej fázy a tiež vytvárať oklúzie kvapalného podielu okolo aglomerátov tuhej fázy [5]. Je pravdepodobné, že následkom strmšieho chladenia sa nestačí latentné teplo kryštalizácie dostatočne odvádzať a vznikajú nežiadúce zmesné kryštály. Výsledkom je menej „ostré delenie“ oleínovej od stearínovej frakcie. Teplotné rozpätie $t_{\text{st}} - t_{\text{k}}$ má zjavný vplyv na obsah štruktúr typu SSS, SSEI a SEIEI triacylglycerolových foriem stearínových fáz a teda aj na najdôležitejšie fyzikálne vlastnosti frakcií, ktoré sú prvoradým meradlom použiteľnosti tukovej násady pre konkrétnu aplikáciu.

Za technickú pomoc autori ďakujú pani V. Grmanovej a pani M. Bystrickej.

Literatúra

1. APPLEWHITE, T. H.: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 3. Illinois, Wiley-Interscience 1985.
2. MAJERČÁK, J.: Stručný technologický opis linky Lipofrac. In: Zborník prednášok z XXVIII. celoštátneho seminára z technológie a analytiky tukov, Tále, 1990, s. 112.
3. KREULEN, H. P., J. Amer. Oil Chem. Soc., 53, 1976, s. 393.
4. WESSELES, H.—OSTERKAMP, G., Fat Sci. Technol., 90, 1988, s. 375.
5. HOJEROVÁ, J., Prům. Potr., 42, 1991, s. 24.
6. SCHMIDT, Š.—HOJEROVÁ, J.: Vývoj nových druhov tukov na báze frakcionačného procesu. Výskumná správa HZ č. 119/88. Bratislava, 1988.
7. SCHMIDT, Š.: Minimalizácia kontaminantov a optimalizácia kvality surovín a výrobkov tukového priemyslu. Syntetická správa čiastkovej úlohy R 05-529-818/06. Bratislava, VÚP 1989.
8. ILAVSKÁ, E.—HOJEROVÁ, J.: Kryštalizácia tukov vo vzťahu k vybraným technologickým procesom. Výskumná správa III. etapy štátnej výskumnej úlohy VII-5-1/13, Bratislava, 1990.
9. SCHMIDT, Š.—VALOVIČ, Š.—HOJEROVÁ, J.: Frakcionácia palmového tuku. In: Zborník prednášok z XXIX. celoštátneho seminára z technológie a analytiky tukov, Skalský dvůr, 1991, s. 40.

10. SCHMIDT, Š.: Zmeny štruktúr a vlastností lipidov vo vybraných technologických procesoch výroby jedlých tukov. Kandidátska práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1986.
11. ČSN 58 0101. Metody zkoušení tuků a olejů. Praha 1965.
12. A.O.C.S. Official and Tentative Methods of Analysis. Champaign 1981.

Do redakcie došlo: 9. 9. 1991

Фракционирование гидрогенизированного рапсового масла

Резюме

В работе исследовалась возможность повышения или изменения полезных свойств рапсового масла. Промышленно гидрогенизированное рапсовое масло и его неуправляемо переэтерифицированная форма были в следствие подвергнуты лабораторному переэтерифицированию т.н. Ланза процессом при трех вариантах температуры кристаллизатора. Мы обнаружили, что не только сама рандомизация жира, но и постепенное понижение температуры охлаждаемого медиа имели благоприятное влияние на процесс кристаллизации и сепарирования фракций жира. Главным образом двухступенным фракционированием мы достигли очень удовлетворительное улучшение физических свойств полученных олеостеаринов. Результаты работы подтвердили подходящность процесса фракционирования для подготовки таких фракций жира, которые отвечают всем требованиям категории ломких жиров.

Fractionation of hardened rapeseed oil

Summary

In the work presented, we were investigating the possibility of increase or change of the rapeseed oil utility value. Industrially hardened rapeseed oil and its random interesterified form were subsequently subjected to the laboratory fractionation by means of so-called Lanza process carried out under three different variants of temperature treatment of crystallizer. We have found out, that either fat randomization, or slow decrease in temperature of cooling media, have positive effect on the crystallization process as well as on the separation of fat fractions. Mainly after the application of two-stage fractionation, we achieved very satisfactory improvement in physical properties of gained oleostearins.

The results of the work proved the suitability of the fractionation process for the preparation of such fractions of fats, which fulfil criteria requested for the group of hard and brittle fats.