



Bratstvo i jedinstvo je zaloga našeg postojanja i daljnjeg uspješnog razvoja, zaloga naše budućnosti.

TITO

Bugojno, 25. XI 1979.

Svim mljekarskim radnicima čestita

DAN REPUBLIKE

Uredništvo Mljekarstva



UDK: 637.18

ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI ZAMENE MLEČNE MASTI INTERESTERIFIKOVANIM MASTIMA U MLEČNIM PROIZVODIMA

Dr Marijana CARIĆ, dr Jovan TURKULOV, dr Nikola MARJANOVIĆ, dr Đerđ KARLOVIĆ, mr Spasenija MILANOVIĆ, mr Ištvan JANKOVITŠ, Jela KOTLAJA, dipl. ing., Tehnološki fakultet, Novi Sad

Sažetak

Karakteristike masti su funkcija dvaju bitnih faktora: sastava masnih kiselina i sastava triglicerida.

Za dobivanje masti odgovarajućeg sastava u industriji ulja se koriste četiri tehnološka postupka: hidrogenacija, interesterifikacija, frakcioniranje i mešanje.

Proces interesterifikacije pruža široke mogućnosti za promenu sastava triglicerida i fizikalnih osobina u masti.

Rezultati ove studije pokazuju da se »random« interesterifikacijom mešavine svinjske masti i kokosovog ulja može dobiti proizvod koji je po svojim fizičkim karakteristikama i sastavu triglicerida vrlo sličan mlečnoj masti.

Jedan od proizvedenih uzoraka interesterificirane masti upotrebljen je za supstituciju dela mlečne masti (10, 20, 30 i 50%). Kvark odnosno mlečni desert proizveden od tako modifikovanog mleka imao je isti hemijski sastav, kao da je proizveden od normalnog mleka te normalan izgled, boju i konzistenciju, uz neznatna odstupanja u okusu i mirisu kod proizvoda s većim procentom zamenjene masti.

Uvod

Savremeni svet je sve više suočen sa problemom obezbeđenja dovoljne količine hrane obzirom na stalan porast ukupnog broja stanovnika na zemlji. U različitim delovima sveta problem količine hrane i strukture ishrane se različito ispoljava i različito rešava. Pronalaze se novi, do sada nepoznati izvori hrane i usavršavaju postojeći tehnološki postupci prerade. Ovakve tendencije moderne tehnologije su u industriji prerade mleka dovele u centar pažnje novu vrstu mlečnih proizvoda, tzv. »modifikovana«, »supstituisana« mleka i mlečne proizvode (1).

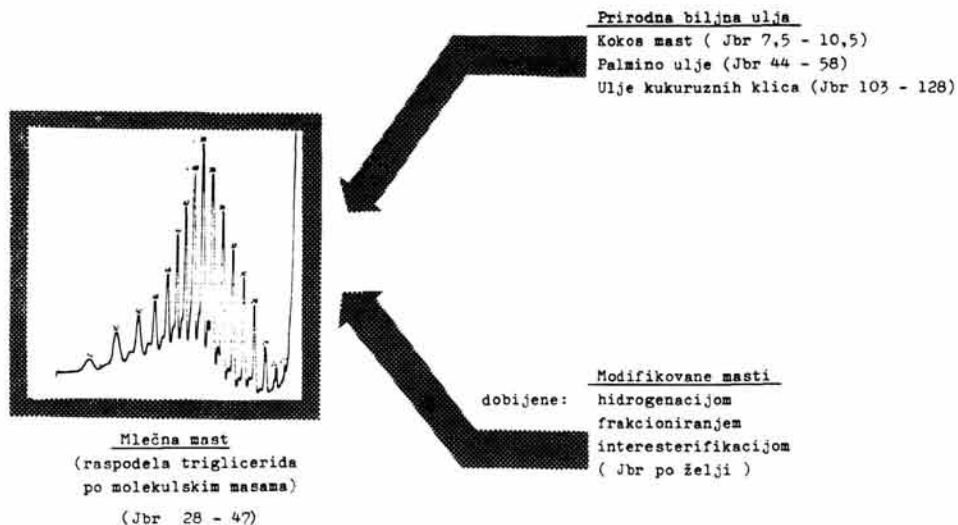
Supstitucijom pojedinih komponenata mleka drugim komponentama biljnog ili animalnog porekla, moguće je dobiti visokovredne proizvode unapred određenog sastava i nutritivnih karakteristika, a često i jeftinije. Mogućnosti zamene tri osnovne komponente mleka: laktoze, proteina i masti drugim sastojcima tretirane su detaljnije u ranijem radu (2). Najznačajnija je zamena mlečne masti, obzirom da još uvek ovaj sastojak isključivo određuje cenu koštanja mleka u mnogim zemljama, pa i u našoj, ili je njen udeo u ceni veći od udela drugih komponenata (npr. proteina u Danskoj). Poseban značaj ima zamena mlečne masti za našu zemlju, gde je već duži niz godina prisutan određen deficit ove komponente (maslac se već više godina uvozi). Supstitucijom mlečne masti mašću drugog porekla u određenim vrstama mlečnih proizvoda proširio bi se asortiman ovih proizvoda; dobili bi se mlečni proizvodi povoljnije cene; i došlo bi se do određene uštede mlečne masti koja bi preostala za deficitarne proizvode.

Mlečna mast se može delimično ili potpuno zameniti mastima drugog porekla (2, 3, 4, 5). Kad se govori o mogućim alternativama za supstituciju mlečne masti vidi se da postoje dve mogućnosti (sl. 1).

Prva mogućnost je da mlečnu mast zamenimo raznim biljnim uljima i mastima kao što su: kokosova mast, palmino ulje, ulje kukuruznih klica i dr. (2). Druga mogućnost je da umesto mlečne masti dodamo neku mast koja je proizvedena hidrogenacijom, frakcioniranjem ili interesterifikacijom.

Pre nego što se detaljno objasne prednosti i nedostaci predloženih alternativa treba razmotriti još neke elemente. Naime, prilikom izbora, pored ekonomskih faktora, treba voditi računa o nutritivnim aspektima i funkcionalnim osobinama masti, što je u uskoj vezi sa sastavom masti koje se koriste za supstituciju (6).

Ako se uporedi sastav masnih kiselina i sastav triglicerida mlečne masti i gore navedenih biljnih ulja i masti vidimo da ove nisu slične mlečnoj masti.



Slika 1. Alternativne mogućnosti zamene mlečne masti drugim mastima

Zbog bitnih razlika u sastavu, ove masti imaju znatno drugačije fizičke osobine nego mlečna mast, što može utjecati na stabilnost proizvoda. Ovu pretpostavku potvrđuju rezultati Sobharwala i Varakelisa (4) koji preporučuju upotrebu emulgatora, mono — i diglicerida i drugih emulgatora, ako se mlečna mast zamenjuje sa kokosovom masti.

Za dobijanje masti odgovarajućeg sastava u industriji ulja se koriste četiri tehnološka postupka: hidrogenacija, interesterifikacija, frakcioniranje i mešanje. Variranjem uslova rada i kombinacijom pomenutih tehnoloških postupaka moguće je proizvesti mast s unapred utvrđenim i željenim osobinama (7).

Poznavajući mogućnosti ovih tehnoloških postupaka možemo reći da se primenom frakcioniranja ili hidrogenacijom može dobiti mast koja će imati slične fizičke osobine kao mlečna mast, ali će se bitno razlikovati u sastavu triglicerida od mlečne masti. Masti dobijene hidrogenacijom redovno sadrže veće ili manje količine trans-izomera što je nepoželjno sa nutritivnog aspekta.

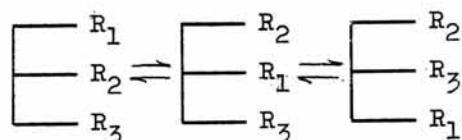
Proces koji omogućuje dobijanje masti koja će ne samo po fizičkim osobinama već i po sastavu triglicerida ličiti na mlečnu mast je interesterifikacija.

Primena ovog procesa menja fizičke osobine masti izmenom rasporeda masnih kiselina unutar (intramolekularna interesterifikacija) i između (intermolekularna interesterifikacija) molekula triglicerida što je šematski prikazano na sl. 2.

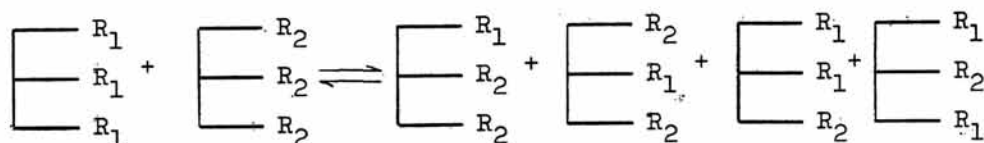
Ova reakcija se izvodi pri temperaturi od 70 do 100°C uz dodatak alkalnih katalizatora (7, 8). Na kraju reakcije masne kiseline u trigliceridima su raspoređene po »principu slučajne raspodele« (Random Distribution). Posebna prednost ovog tehnološkog postupka je što u toku reakcije ne dolazi ni do kakvih promena na masnim kiselinama, kao osnovnim sastojcima triglicerida.

Cilj ovog rada je bio da se dobije interesterifikovana mast koja će biti slična mlečnoj masti ne samo po fizičkim osobinama već i po sastavu trigli-

INTRAMOLEKULARNA



INTERMOLEKULARNA



Slika 2. Intra — i intermolekularna interesterifikacija

cerida. Da bismo ispitili funkcionalne osobine dobijene masti pripremljen je veći broj uzoraka kvarka na bazi mleka u kojem je mlečna mast zamenjena sa 10, 20, 30 i 50% ove masti.

Materijal i metode

Interesterifikacija smeše masti (svinjska mast + kokosova mast) rađena je u laboratorijskoj aparaturi u atmosferi azota. Za interesterifikaciju je uzeto oko 900 g smeše kojoj je dodato 0,25% tež. legure NaK kao katalizatora. Neusmerena interesterifikacija (NIE) rađena je pri 90°C u trajanju od 1 časa (7, 8). Nakon interesterifikacije mast je isprana od nastalih sapuna, osušena i dekolorisana aktivnom zemljom Tonsil Acc FF. Deodorizacija masti je rađena u laboratorijskom deodorizatoru pri temperaturi od 200°C 1 sat uz zaostali pritisak 0,5 — 0,6 KPa i utrošak 2% vodene pare na količinu masti i sat. (9).

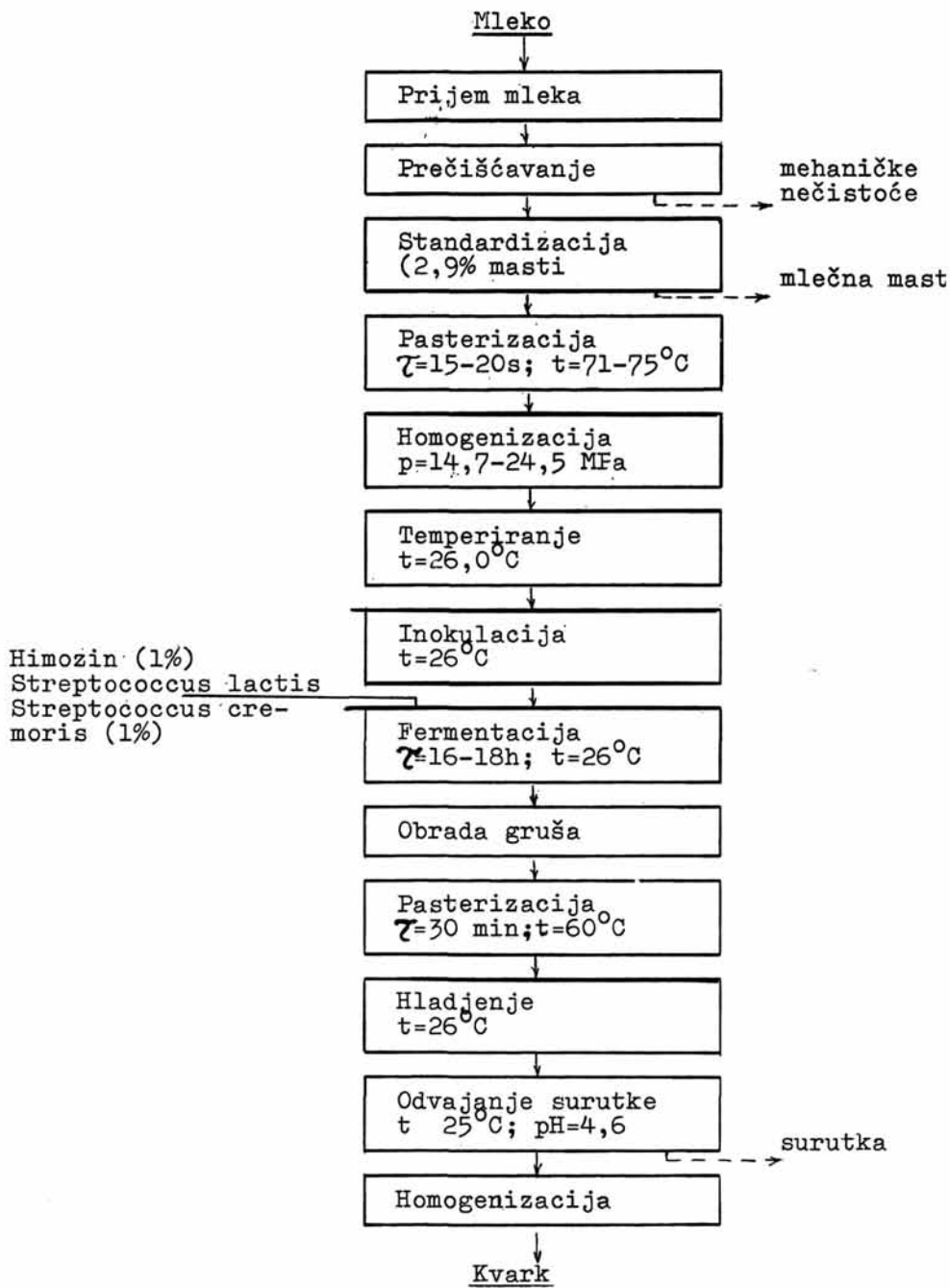
Za ispitivanje sastava polazne smeše i interesterifikovane masti korišćene su sledeće metode:

- određivanje tačke topljenja u zatvorenoj kapilari (10)
- određivanje krive očvršćavanja (11)
- određivanje sadržaja čvrstih triglicerida (12)
- određivanje sastava triglicerida gasnom hromatografijom (13).

U cilju ispitivanja mogućnosti zamene mlečne masti u mlečnim proizvodima IE mašću određenih karakteristika izvršena je supstitucija masti u pasteurizovanom i homogenizovanom mleku u količini od 10, 20, 30 i 50%. Koristeći ove uzorke mleka, u laboratorijskim uslovima je pripremljen kvark po ranije opisanoj proceduri (14), čija je blok šema data na sl. 3.

Hemijski sastav i kvalitet mleka i kvarka ispitani su uobičajenim metodama (15, 16):

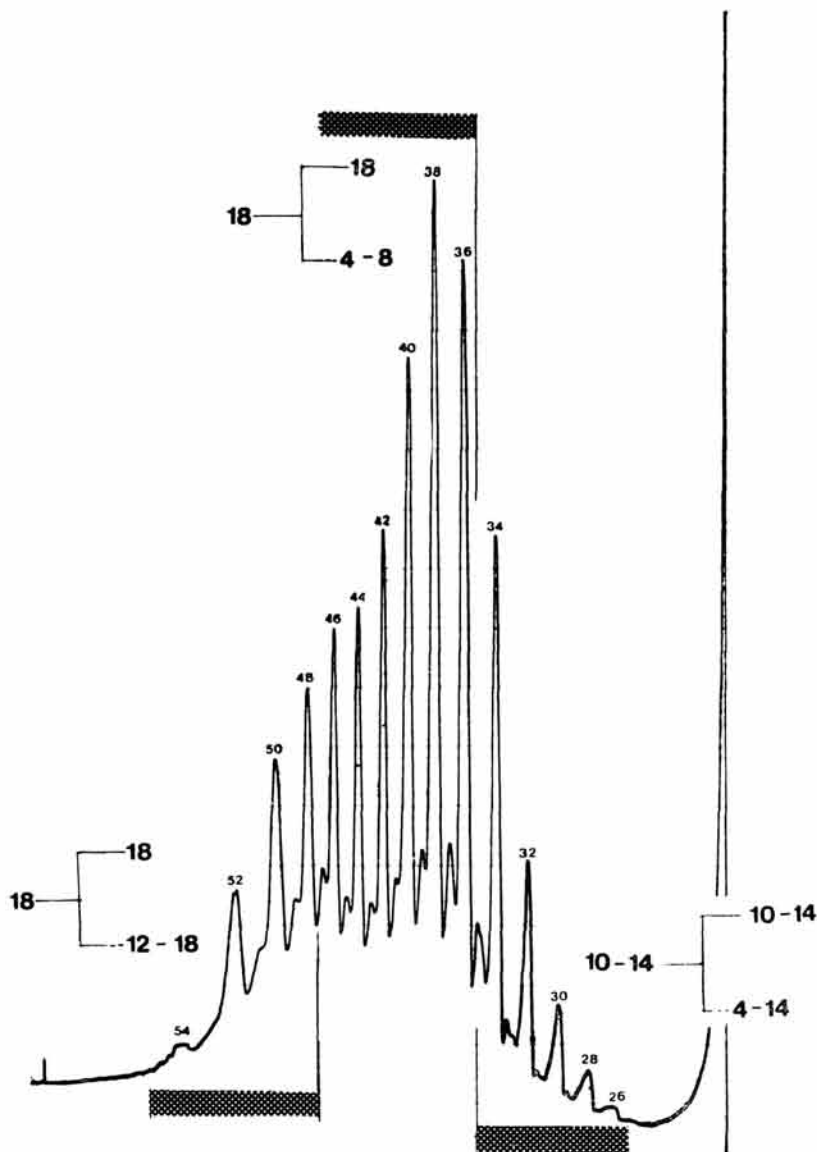
- suva materija direktnom metodom sušenja pri 105°C
- mast metodom po Gerber-u



Slika 3. Blok šema tehnološkog procesa proizvodnje kvarka

- laktoza refraktometrijski
- proteini mikrometodom po Kjeldahl-u
- pepeo žarenjem pri 550°C
- kiselost titracijom po Soxhlet-Henkel-u
- NaCl titracijom sa AgNO₃.

Organoleptički kvalitet dobijenih proizvoda je ocenila stručna komisij prema standardnim metodama.

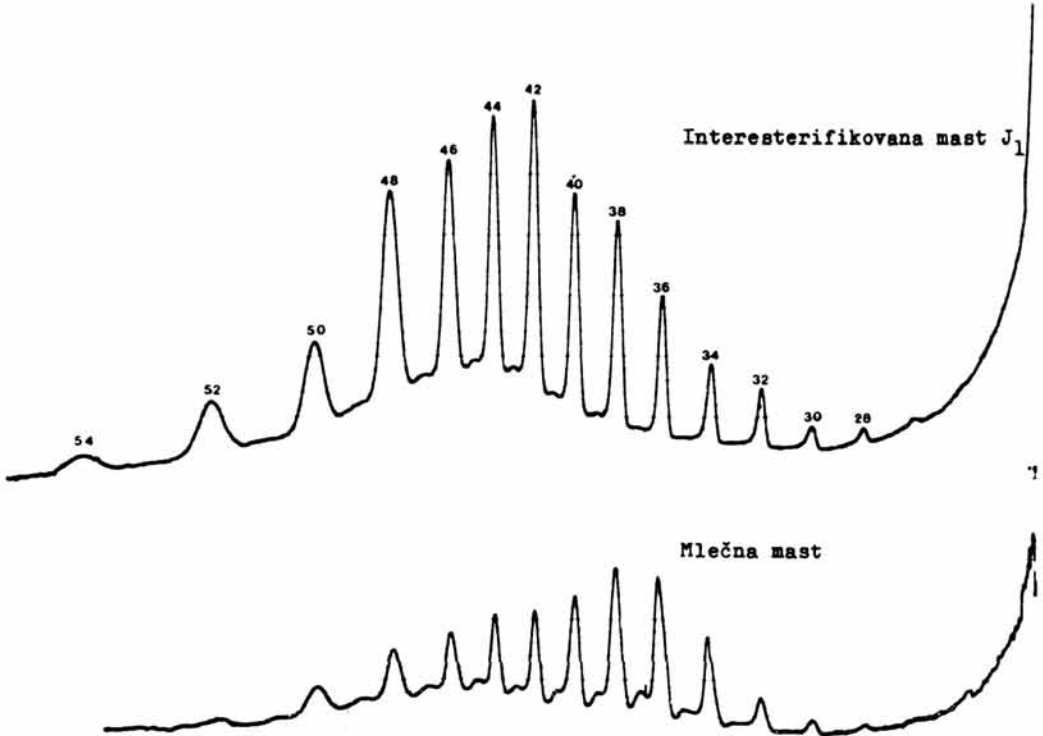


Slika 4. Šematski prikaz osnovnih grupa triglicerida u mlečnoj masti

Rezultati i diskusija

Određivanje sastava triglicerida

Mlečna mast po sastavu triglicerida spada među najsloženije trigliceride u prirodi (17). Ako se trigliceridi razdvajaju gasnom hromatografijom oni se eluiraju na osnovu molekulske mase odnosno prema broju ugljenikovih atoma u acilnim lancima triglicerida (Carbon number C_n). Ugljenikovi atomi u glicerolnom delu molekula se ne broje. Na primer, oleodipalmitin ima $C_n = 18 + 16 + 16 = 50$, što se skraćeno obeležava sa C_{50} (18). Posmatrajući hromatogram raspodele triglicerida mlečne masti vidimo da u ovoj masti imamo tri osnovne grupe triglicerida. **U I grupu** spadaju trigliceridi sa C_n 48 — 54. To su trigliceridi gde su u položaju 1 i 2 vezane masne kiseline sa dužim lancima kao što su oleinska, linolna i stearinska kiselina. U položaju 3 nalaze se masne kiseline sa 16 do 12 atoma (palmitinska, miristinska i laurinska kiselina). **II grupu** čine trigliceridi sa C_n od 36 do 46 koji u svom sastavu pored 1, 2 diglicerida sa dužim lancima u položaju 3 imaju vezanu maslačnu, kapronsku ili kaprilnu kiselinu. **U III grupi** triglicerida sa C_n 26 — 34 nalazimo trigliceride gde u položaju 1, 2 imamo vezane masne kiseline srednje molekulske mase, a u položaju 3 nalaze se masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca što je i šematski prikazano na sl. 4. (19).



Slika 5. Hromatogram raspodele triglicerida po broju ugljenikovih atoma u acilnim lancima triglicerida za interesterifikovanu i mlečnu mast

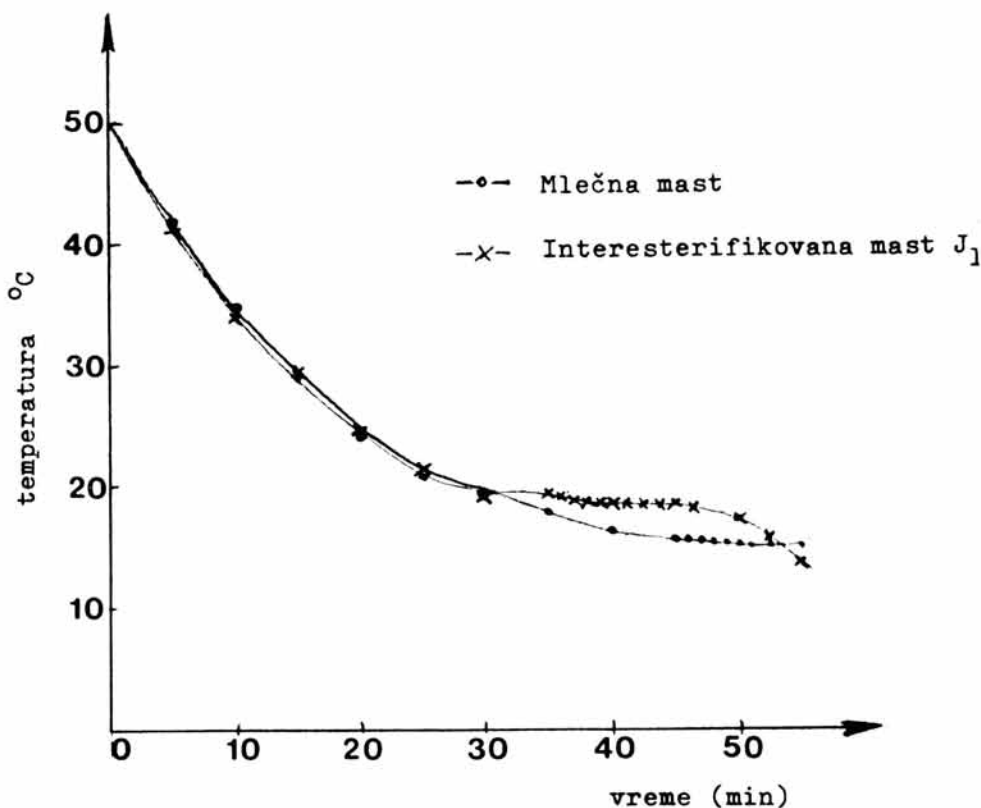
Na bazi iznetih podataka se vidi da ako želimo postići sličan sastav triglicerida kao što ima mlečna mast u smeši za interesterifikaciju moramo imati masne kiseline sa nižim, srednjim i dužim lancima. Rezultati ispitivanja su pokazali da je interesterifikacijom smeše svinjske i kokosove masti moguće dobiti mast koja će imati sličnu raspodelu triglicerida kao mlečna mast (sl. 5).

Sa hromatograma se vidi da su u interesterifikovanoj masti zastupljeni svi trigliceridi od C_n 26 do 54, ali odnos pojedinih trigliceridnih grupa je nešto drugačiji nego u mlečnoj masti. U mlečnoj masti preovladavaju trigliceridi sa C_n 36—40 dok interesterifikovana mast sadrži trigliceride nešto veće molekulske mase C_n 40 — 48. Radi potpunijeg uvida u karakteristike interesterifikovane masti bilo je potrebno ispitati i neke fizičke i reološke osobine iste. Interesovalo nas je u kojoj će meri nađene razlike u sastavu triglicerida utjecati na fizičke karakteristike IE — masti.

Određivanje karakteristika IE masti

U tabl. 1 prikazani su rezultati ispitivanja fizičkih i reoloških karakteristika interesterifikovane masti u poređenju sa mlečnom mašću.

Iz tabl. 1 se vidi da zbog većeg sadržaja nezasićenih masnih kiselina (Jbr 38) interesterifikovana mast ima nižu tačku topljenja nego ispitivani uzorak

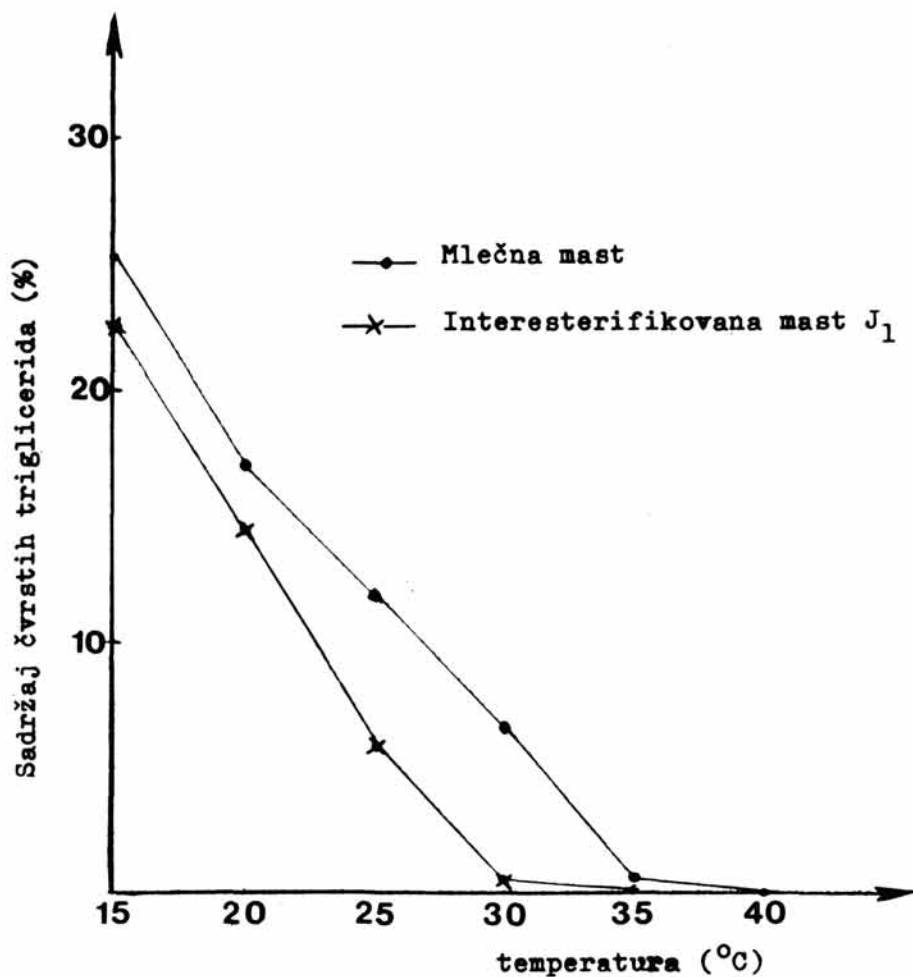


Slika 6. Kriva očvršćavanja mlečne i interesterifikovane masti J_1

Tablica 1. Tačka topljenja mlečne masti i interesterifikovane masti J₁ i njihovi pokazatelji kvaliteta

Analitički pokazatelj	Mlečna mast	IE-mast J ₁
Tačka topljenja u zatvorenoj kapilari (°C)	32,6	28,4
Jodni broj po Vijsu g J/100 g	29	38
SMK (% — oleinske)	—	0,01
Pbr (mmol O ₂ /kg)	—	0
Sadržaj vlage (%)	—	0,13

mlečne masti. Ipak treba reći da se tačka topljenja IE masti nalazi u intervalima topljenja mlečne masti koji se mogu naći u literaturi (20).



Slika 7. Promena sadržaja čvrstih triglicerida sa temperaturom za mlečnu i interesterifikovanu mast J₁

Određivanjem krive očvršćavanja (sl. 6) videlo se da IE — mast slično očvršćava kao mlečna mast što je takođe jedna od važnih karakteristika masti.

Sadržaj čvrstih triglicerida na datoj temperaturi ukazuje nam na konzistenciju i mazivost date masti (sl. 7). Rezultati pokazuju da ispitivani uzorak interesterifikovane masti ima nešto mekšu konzistenciju u ispitivanom temperaturnom intervalu nego mlečna mast, odnosno približava se po konzistenciji mlečnoj masti mekše konzistencije prema podacima iz literature (19).

U tabl. 2 prikazan je hemijski sastav mleka (kontrolni uzorak) kao i mleka u kojem je mlečna mast zamenjena sa 10, 20, 30 i 50% IE — masti. Rezultati pokazuju da dodatak IE-masti ne menja hemijski sastav odnosno kvalitet mleka.

Tablica 2. Hemijski sastav kontrolnog mleka (K) i mleka sa 10%, 20%, 30% i 50% IE-masti

Procenat IE-masti	SM %	Mast %	Laktoza %	Proteini %	Pepeo %	Kiselost °SH
K	12,20	2,9	4,28	3,60	0,71	6,6
10	11,59	2,9	4,03	3,66	0,76	5,6
20	12,06	2,9	4,08	3,71	0,75	5,6
30	11,87	2,9	4,59	3,73	0,80	6,4
50	12,73	2,9	5,29	3,80	0,74	7,4

U tabl. 3 to možemo konstatovati i za pripremljene uzorke kvarka. Mikrobiološki kvalitet uzoraka odgovara zahtevima propisa za navedene proizvode.

Tablica 3. Hemijski sastav kontrolnog kvarka (K) i kvarka proizvedenog od mleka sa zamenom 10%, 20%, 30% i 50% mlečne masti IE — mašću

Procenat IE-masti	SM %	Mast %	Mast SM %	Sadržaj NaCl %	Proteini %	Pepeo %	Kiselost °SH
K	26,80	10,45	38,99	0,20	12,40	0,82	56,8
10	22,01	8,53	38,73	0,20	11,67	0,80	54,0
20	23,37	8,8	37,66	0,20	12,32	0,81	54,0
30	24,77	9,35	37,75	0,20	11,59	0,81	56,4
50	26,71	9,9	37,06	0,20	12,20	0,82	55,2

Rezultati organoleptičkih ispitivanja su prikazani u tabl. 4. Vidi se da dodatkom IE — masti nije došlo do nikakvih promena spoljnog izgleda, boje i konzistencije u poređenju sa kontrolnim kvarkom. Izvesne razlike su se javljale u okusu i delom mirisu i to kod kvarka sa većim procentom dodate IE — masti. Ovaj negativan utjecaj treba eliminisati pažljivom deodorizacijom dodate masti.

Rezultati kasnijih ispitivanja su pokazali da se uzorak interesterifikovane masti lako emulguje i daje emulziju sa uskom raspodelom masnih globula. Srednji prečnik masnih globula čak je manji od globula masti u homogenizovanom kontrolnom uzorku. Pripremljeni mlečni desert na bazi modifikovanog mleka sa interesterifikovanom mašću, pokazao je čak neke pozitivne funkcionalne osobine i znatno povoljniju konzistenciju pomenutih proizvoda (21).

Tablica 4. Rezultati organoleptičkih ispitivanja kontrolnog kvarka, kvarka iz mleka sa zamenom 10, 20, 30 i 50% mlečne masti IE-mašću i korektorima okusa (ren kečap, senf i NaCl)

Redni broj	Uzorak	Svojstvo (poena)					
		Spoljni izgled (2)	Boja (2)	Konzistencija (4)	Miris (2)	Okus (10)	Ukupno (20)
	Kontrolni (K)	2	2	4	2	10	20
	K, ren i NaCl	2	2	4	2	9	19
1	K, kečap i NaCl	2	2	4	1,5	8	17,5
	K, senf i NaCl	2	2	4	2	9	19
	10% IE masti	2	2	4	2	9,5	19,5
	10% IE masti, ren i NaCl	2	2	4	2	8,5	18,5
2	10% IE masti, kečap i NaCl	2	2	4	1,5	7,5	17
	10% IE masti, senf i NaCl	2	2	4	2	8,5	18,5
	20% IE masti	2	2	4	2	9	19
	20% IE masti, ren i NaCl	2	2	4	2	8	18
3	20% IE masti, kečap i NaCl	2	2	4	1,5	7	16,5
	20% IE masti, senf i NaCl	2	2	4	2	8	18
	30% IE masti	2	2	4	2	8	18
	30% IE masti, ren i NaCl	2	2	4	2	7,5	17,5
4	30% IE masti, kečap i NaCl	2	2	4	1,5	6	15,5
	30% IE masti, senf i NaCl	2	2	4	2	7,5	17,5
	50% IE masti	2	2	4	2	5	15
	50% IE masti, ren i NaCl	2	2	4	2	5	15
5	50% IE masti, kečap i NaCl	2	2	4	1,5	4	13,5
	50% IE masti, senf i NaCl	2	2	4	2	5	15

Zaključak

Primenom interesterifikacije moguće je dobiti masti koje će imati slične fizičke osobine i sličan sastav triglicerida kao mlečna mast. Proširenjem asortimana modifikovanih mlečnih proizvoda ove vrste dobili bi se proizvodi povoljnije cene i istovremeno bi se omogućila određena ušteda mlečne masti za druge potrebne proizvode.

Summary

The characteristics of fats are function from two essential factors: composition of fatty acids and composition of triglycerides. To obtain the corresponding composition, the oil industry uses four (4) technological processes: hydrogenation, interesterification, fractionation and mixing of certain sorts of fats.

The process of interesterification gives extra high possibilities in this field leading to the change of triglycerides composition and physical characteristics of fats. Use of the mentioned technological process enables getting fat with not only physical properties, but also adequate triglycerides composition is very alike milk fat.

The results of this study showed that physical characteristics and triglycerides composition of fats obtained by random interesterification of the mix: lard — coconut fat, were similar to that from milk fat.

One from the obtained samples of interesterified fats was used for the substitution of milk fat in different quantities (10, 20, 30 and 50%). Quarg produced from modified milk had corresponding chemical and organoleptic characteristics.

Literatura

- PETRIČIĆ, A. TRATNIK, L.J. (1976.); **Mljekarstvo** 26 (1)
- CARIĆ, M. (1976.); Mogućnost supstitucije nekih komponenata mleka odgovarajućim sastojcima drugog porekla, XIV seminar za mljekarsku industriju, Zagreb.
- SABHARWAL, L., VAKALERIS, D. G. (1969.); **J. Dairy Sci.** 52 (6) 891.
- SABHARWAL, K., VAKALERIS, D. G. (1969.); **J. Dairy Sci.** 55 (3) 277—282.
- WANDECK, F., VAKALERIS, D. G. (1969.); **J. Dairy Sci.** 52 (6), 891. Abstracts of papers presented at the sixty fourth annual meeting of the ADSA
- OŠTRIĆ-MATIJAŠEVIĆ, B., TURKULOV, J.; Tehnologija ulja i masti, I deo, Skriptarnica Tehnološkog fakulteta, Novi Sad, 1980.
- KARLOVIĆ, Đ.; Razrada tehnološkog postupka interesterifikacije radi dobijanja masti unapred utvrđenih fizičkih i funkcionalnih osobina, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1983.
- GRINBERG, G., ŠČEPANSKA, O.; Modificiranje žiri (Prevod sa poljskog), **Pišćevaja promišljenost**, Moskva, 1973.
- TURKULOV, J.; Utvrđivanje optimalnih uslova deodorizacije suncokretovog ulja raznog peroksidnog broja na bazi određivanja sekundarnih produkata oksidacije komponenata presudnih za ocenjivanje kvaliteta i održivosti ulja, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1974.
- AOCS Official Method Cc L — 25
- IUPAC II. B. 5
- RŽEHIN, V. P., SERGEEVA, A. G.; Rukovodstvo po metodam isledovanja... Tom III, VNIŽ, Lenjingrad, 1964.
- MARJANOVIĆ, N., JANKOVITŠ, I., TURKULOV, J., KARLOVIĆ, Đ., CARIĆ, M., MILANOVIĆ, ZAGORAC, M. (1984.); Određivanje sastava triglicerida mlečne masti primenom gasne hromatografije, Seminar za mljekarsku industriju, Zagreb.
- CARIĆ, M., MILANOVIĆ, S., GAVARIĆ, D., LEVAI, M.; (1981.) **Mljekarstvo**, 31 (5).
- INIHOV, M. P., BRIO, M.; Metodi analize moloaka i moločnih produktova, **Pišćevaja promišljenost**, Moskva, 1971.
- PEJIN, O., ĐORĐEVIĆ, J.; Mlekarski praktikum, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva Srbije, Beograd, 1972. s
- LITCHFIELD, C.; Analysis of Tryglicerides, Academic Press, New York, 1972.
- KARLOVIĆ, Đ.; VÖRÖSABRANYI, I. (1983.) **Uljarstvo** 20, 3—8 (1)
- SWERN, D., FORMO, M. W., JUNGERMANN, E., NORRIS, F. A., SONTAG, N. O.; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley, Sons, New York, 1979.
- PRČIĆ, I.; Ispitivanje mogućnosti proizvodnje mleka u prahu uz supstituciju mlečne masti biljnim, Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1978.
- CVIJANOVIĆ, A. (1984.); Ispitivanje mogućnosti primene modifikovane masti u proizvodnji mlečnih deserata, Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad.