

Vplyv technologických parametrov frakcionácie mliečneho tuku na chemické zloženie frakcií

B. KRKOŠKOVÁ — T. VACOVÁ

Kryštalizačné správanie sa mliečneho tuku je v dôsledku obsahu výnimočne širokej škály mastných kyselín zložitým komplexom. Pri kryštalizácii mliečneho tuku sa uplatňuje polymorfizmus a tvorba zmesných kryštálov. Glyceridy mliečneho tuku nemôžu tvoriť rovnorodý pevný roztok alebo súvislú surovú zmes kryštálov za nijakých prakticky použiteľných metód chladenia, ale kryštalizujú v samostatných skupinách. Počet skupín vytvorených glyceridov určuje metóda chladenia tuku. Pri rýchlom schladení vzniknú dve základné skupiny glyceridov. Pokles rýchlosti chladenia vedie ku vzniku viacerých skupín glyceridov, kryštalizujúcich oddelene [1, 2].

Sledovanie fyzikálnych vlastností a chemického zloženia frakcií ukázalo, že frakcie s nižším bodom topenia majú spravidla nižší podiel nasýtených mastných kyselín s dlhým reťazcom a zvýšený podiel nenasýtených mastných kyselín a nižších mastných kyselín. V jednotlivých frakciách sa mení iba pomerné zastúpenie jednotlivých mastných kyselín, nijaká masťná kyselina nechýba [3, 4]. Podľa výsledkov de Mana sa voľný cholesterol, monoglyceridy a diglyceridy koncentrujú vo frakciách s nižším bodom topenia [3]. Sledovania v NIZO (Holandsko) ukázali naproti tomu, že v nijakej frakcii sa cholesterol nekoncentroval. Vo frakciách s nižším bodom topenia sa vyskytuje vyššie množstvo karotínu a vitamínu A. Tieto frakcie vykazujú aj vyššiu koncentráciu žiadúcich i nežiadúcich chuťových zložiek [5].

V práci [6] sme referovali o vplyve technologických parametrov frakcionácie mliečneho tuku na výťažok frakcií a ich fyzikálne vlastnosti. V tejto práci predkladáme výsledky štúdia distribúcie a zastúpenia hlavných zložiek mliečnych lipidov a jednotlivých typov mastných kyselín vo frakciách.

Materiál a usporiadanie pokusov

Materiál a usporiadanie pokusov sme podrobne opísali v práci [5].

Distribúcia a zastúpenie hlavných zložiek mliečnych lipidov sa sledovali chromatografiou na platniach Silufol. Na delenie mliečnych lipidov sa použila

vzostupná jednorozmerná tenkovrstvová chromatografia. Vzorky sa rozpustili v zmesi chloroform—metanol (1 : 1) a roztok sa nanášal mikropipetou na platne Silufol. Vyvíjanie vzoriek sa robilo v sústave *n*-hexán—dietyléter—kyselina octová (80 : 20 : 1). Na detekciu sa použil 5 % roztok kyseliny fosfomolybdénovej v etanole. Chromatogramy sa vyhodnotili fotodenzitometricky [7].

Z fotodenzitometrických záznamov nebol vyhodnocovaný obsah všetkých hlavných zložiek mliečnych lipidov, iba pomerné zastúpenie cholesterolu, voľných mastných kyselín a triglyceridov. Škrvny cholesterolesteru a fosfolipidov sa nevyhodnocovali.

V pevných frakciách získaných pri obidvoch kryštalizačných postupoch sa po zmydelňovaní zistovala plynovou chromatografiou prítomnosť jednotlivých mastných kyselín a ich zastúpenie. Po zmydelnení vzoriek etanoličným roztokom KOH sa mastné kyseliny uvoľnili. Tieto kyseliny sa vo forme éterického roztoku analyzovali plynovou chromatografiou [7]. Vyhodnotilo sa percentuálne zastúpenie jednotlivých mastných kyselín.

Výsledky a diskusia

Vplyv základných parametrov frakčného kryštalizovania sa sledoval z hľadiska variovania obsahu hlavných zložiek mliečnych lipidov a obsahu mastných kyselín mliečného tuku.

Tabuľka 1. Obsah hlavných zložiek lipidov frakcií

Vzorka	Rýchlosť chladenia (°C/min)					
	0,4			1,5		
	1	2	3	1	2	3
Pevná frakcia	1,2	3,8	95,0	4,4	13,2	82,3
pri 25 °C	4,4	7,9	87,7	3,4	14,4	82,3
∅	2,8	5,9	91,3	3,9	13,8	82,3
Pevná frakcia	1,9	5,8	92,3	2,7	6,9	90,5
pri 20 °C	2,1	6,2	91,6	2,7	5,2	92,1
∅	2,0	6,0	92,0	2,7	6,0	91,3
Pevná frakcia	1,6	4,7	93,8	6,7	8,8	84,5
pri 15 °C	1,8	3,8	94,5	7,5	7,6	84,9
∅	1,7	4,2	94,1	7,1	8,2	84,7

Tabuľka 1 uvádza priemerné percentuálne zastúpenie hlavných zložiek lipidov pre pevné frakcie získané pri obidvoch kryštalizačných postupoch, a to pre rýchlo a pomaly chladené vzorky. Stĺpce označené 1, 2 a 3 znamenajú priemerné obsahy v % pre cholesterol, voľné mastné kyseliny a triglyceridy.

V každej zo získaných frakcií sa nachádzali všetky sledované zložky mliečnych lipidov, menilo sa iba ich vzájomné zastúpenie. V obsahu cholesterolu sa nezistili medzi frakciami významnejšie rozdiely. Jeho percentuálne zastúpenie

sa pohybuje v rozsahu 1,7 až 3,9 %. Pri porovnaní pomaly a rýchlo chladených vzoriek na rovnakom kryštalizačnom stupni je obsah cholesterolu mierne vyšší pri rýchlo chladených vzorkách. Výnimkou je rýchlo chladená frakcia, pevná pri 15 °C, kde sa zistil pri porovnaní s priemerným obsahom ostatných vzoriek dvojnásobný obsah cholesterolu. Výsledok nie je prekvapujúci, pretože táto frakcia má zo sledovaných najnižší bod topenia a cholesterol sa podľa údajov viacerých autorov sústreďuje do frakcií s nižším bodom topenia.

Obsah voľných mastných kyselín varioval vo väčšom rozsahu. Ich obsah v jednotlivých frakciách sa pohyboval od 4,2 do 13,8 %. Pomaly chladené vzorky pevných frakcií sa obsahom voľných mastných kyselín odlišujú iba málo. Pri rýchlo chladených vzorkách sa v prípade frakcií pevných pri 25 a 15 °C zistil dvojnásobný obsah voľných mastných kyselín. Vo frakcii pevnej pri 20 °C sa nezistil rozdiel v obsahu mastných kyselín medzi vzorkami chladenými rozličnou rýchlosťou.

Obsah triglyceridov je vo všetkých frakciách rádovo desaťnásobne vyšší ako obsah cholesterolu a voľných mastných kyselín. Pomaly chladené vzorky sa obsahom triglyceridov nelíšia. (Vo škvrne triglyceridov sa môže prejaviť aj prítomnosť diglyceridov.) Pri rýchlo chladených vzorkách frakcií pevných pri 25 a 15 °C sa zistil nižší obsah triglyceridov, a to v priemere o 10 %. Keďže pri týchto vzorkách sa zistil vyšší obsah voľných mastných kyselín, možno predpokladať nedokonalé oddelenie monoglyceridov, ktoré sa mohlo prejaviť zväčšením škvrny voľných mastných kyselín.

Zo sledovaných parametrov frakčného kryštalizovania sa na distribúciu cholesterolu, voľných mastných kyselín a triglyceridov najvýraznejšie prejavil vplyv rýchlosti chladenia na teplotu kryštalizácie. Vplyv kryštalizačnej teploty sa prejavil iba na obsah cholesterolu.

Tabuľka 2. Percentuálne zastúpenie mastných kyselín frakcií

Mastná kyselina	Obsah mastných kyselín (%)					
	pevná frakcia pri 25 °C		pevná frakcia pri 15 °C		kvapalný zvyšok pri 15 °C	
	0,4	1,5	rýchlosť chladenia °C/min			
			0,4	1,5	0,4	1,5
C ₄	2,9	2,2	3,0	2,7	4,2	4,0
C ₆	2,0	2,2	2,8	2,6	2,8	3,0
C ₈	1,7	1,8	1,8	1,3	2,0	2,5
C ₁₀	3,5	3,2	3,5	3,5	3,8	3,9
C ₁₀ : 1	0,5	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6
C ₁₂	4,8	5,0	5,0	4,3	5,5	5,3
Σ ₁	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,8
C ₁₄	14,7	13,4	13,2	13,3	12,8	13,5
Σ ₂	3,4	3,4	3,9	3,8	4,1	3,2
C ₁₆	36,7	35,9	36,9	35,3	26,6	24,9
Σ ₃	3,7	3,1	3,2	4,3	3,8	4,3
C ₁₈	7,1	7,5	5,9	6,6	4,6	4,8
C ₁₈ : 1	15,8	18,9	17,9	18,5	25,3	25,0
C ₁₈ : 2	1,9	2,3	1,5	2,2	2,6	3,6
C ₁₈ : 3	0,5	0,1	stopy	0,3	0,5	0,5

Tabuľky 2 a 4 uvádzajú výsledky stanovenia obsahu jednotlivých mastných kyselín v pevných frakciách a kvapalných zvyškoch obidvoch frakcionačných postupov.

V tabuľkách 3 a 5 sú spočítané súhrnné obsahy jednotlivých skupín mastných kyselín, ktoré sa použili na súhrnné zhodnotenie distribúcie mastných kyselín v jednotlivých frakciách.

Treba konštatovať, že všetky hlavné mastné kyseliny sú zastúpené v každej zo získaných frakcií, mení sa iba ich vzájomný percentuálny pomer.

Obsah nižších nasýtených mastných kyselín stúpal vo frakciách s klesajúcim bodom topenia. Najnižší bol obsah týchto kyselín v rýchlo chladenej frakcii, pevnej pri 25 °C; najvyšší v kvapalných zvyškoch obidvoch kryštalizač-

Tabuľka 3. Súhrnné obsahy jednotlivých skupín mastných kyselín

Suma mastných kyselín	Celkový obsah mastných kyselín (%)					
	pevná frakcia pri 25 °C		pevná frakcia pri 15 °C		kvapalný zvyšok pri 15 °C	
	rýchlosť chladenia (°C/min)					
	0,4	1,5	0,4	1,5	0,4	1,5
nižších nasýtených	4,9	4,3	5,8	5,3	7,0	7,0
vyšších nasýtených	68,4	66,7	66,3	64,1	55,3	54,8
vyšších nenasýtených	18,2	21,3	19,3	21,0	28,3	29,2

Tabuľka 4. Percentuálne zastúpenie mastných kyselín frakcií

Mastná kyselina	Obsah mastných kyselín (%)			
	pevná frakcia pri 20 °C		kvapalný zvyšok pri 20 °C	
	rýchlosť chladenia (°C/min)			
	0,4	1,5	0,4	1,5
C ₄	14,6	3,6	3,8	4,6
C ₆	15,7	2,9	3,3	3,6
C ₈	5,3	1,8	1,9	2,3
C ₁₀	3,9	3,6	3,8	3,7
C ₁₀ : 1	0,7	0,6	0,7	0,5
C ₁₂	4,3	4,6	5,1	5,0
Σ ₁	0,7	0,5	1,6	0,6
C ₁₄	10,6	12,3	12,4	13,0
Σ ₂	2,3	3,9	3,5	3,8
C ₁₆	23,0	33,7	29,4	29,5
Σ ₃	2,1	4,3	4,6	4,0
C ₁₈	3,1	5,0	6,1	5,3
C ₁₈ : 1	12,4	17,6	21,3	20,4
C ₁₈ : 2	0,9	2,0	2,0	2,4
C ₁₈ : 3	stopy	0,3	0,7	0,6

Tabuľka 5. Súhrnné obsahy jednotlivých skupín mastných kyselín

Suma mastných kyselín	Celkový obsah mastných kyselín (%)			
	pevná frakcia pri 20 °C		kvapalný zvyšok pri 20 °C	
	rýchlosť chladenia (°C/min)			
	0,4	1,5	0,4	1,5
nižších nasýtených	30,8	6,5	7,1	8,3
vyšších nasýtených	50,2	61,0	58,7	58,8
vyšších nenasýtených	13,3	19,9	24,0	23,5

ných postupov. Rýchlo a pomaly chladené vzorky na tom istom kryštalizačnom stupni sa obsahom nižších mastných kyselín líšia iba veľmi málo.

Výnimkou je pomaly chladená frakcia, pevná pri 20 °C, kde sa zistil mimoriadne vysoký obsah kyseliny maslovej a kaprónovej a nižší obsah vyšších nasýtených i nenasýtených mastných kyselín. Keďže sme aj pri stanovení distribúcie hlavných zložiek mliečnych lipidov zistili v prípade tejto vzorky odchýlky od všeobecného trendu, predpokladáme, že v priebehu kryštalizácie sa prechodne znížila kryštalizačná teplota, čo viedlo k vykryštalizovaniu niektorých skupín triglyceridov kryštalizujúcich pri nižších teplotách. Túto domnienku podporuje aj vysoký výťažok tejto frakcie a zistené hodnoty penetrácie, ktoré boli pre túto frakciu v priemere o 10 °P vyššie ako pre frakciu pevnú pri 15 °C [6]. Ďalej sa táto frakcia neporovnávala.

Obsah vyšších mastných kyselín klesal vo frakciách so znižujúcou sa teplotou kryštalizácie a s klesajúcim bodom topenia. Najvýraznejšie sa táto tendencia prejavila na obsahu kyseliny palmitovej a steárovej. Pri porovnaní rýchlo a pomaly chladených vzoriek na tom istom kryštalizačnom stupni sa zistili preukazné rozdiely vo frakciách pevných pri 25 a 15 °C. Obsah vyšších mastných kyselín bol pri rýchlo chladených vzorkách v priemere o 2 % nižší. Pri porovnaní jednotlivých získaných frakcií sa obsahom vyšších mastných kyselín navzájom najviac líšia frakcia pevná pri 15 °C a kvapalný zvyšok pri tejto teplote.

Obsah vyšších nenasýtených mastných kyselín sa vo frakciách zvyšoval s klesajúcim bodom topenia; vykazoval teda tú istú tendenciu ako obsah nižších mastných kyselín. Najpreukaznejšie sa to prejavilo v obsahu kyseliny olejovej. Získané pevné frakcie sa líšia obsahom vyšších nenasýtených mastných kyselín málo. Výrazne vyšší obsah týchto kyselín sa zistil v kvapalných zvyškoch. Na tom istom kryštalizačnom stupni je v prípade pevných frakcií mierne vyšší obsah tohto druhu kyselín pri rýchlo chladených vzorkách.

Celkove možno zhrnúť, že tendencia zmien v zastúpení jednotlivých druhov mastných kyselín bola rovnaká pri oboch frakcionálnych stupňoch a pri oboch kryštalizačných postupoch.

Obsah nižších mastných kyselín a vyšších nenasýtených mastných kyselín stúpal s klesajúcim bodom topenia frakcií a s klesajúcou teplotou kryštalizácie. Obsah vyšších mastných kyselín sa znižoval.

Získané pevné frakcie sa svojím zložením líšia pomerne málo. Zastúpením mastných kyselín sa najvýraznejšie odlišuje frakcia pevná pri teplote 15 °C od kvapalného zvyšku získaného pri tejto teplote.

Zo sledovaných parametrov frakčného kryštalizovania sa na zastúpení hlavných mastných kyselín mliečného tuku vo frakciách najvýraznejšie prejavil vplyv teploty kryštalizácie.

Súhrn

Študoval sa vplyv technologických parametrov frakcionácie mliečného tuku na chemické zloženie frakcií. Sledovaním distribúcie hlavných zložiek mliečnych lipidov sa zistil vplyv rýchlosti chladenia na teplotu kryštalizácie, na obsah voľných mastných kyselín a triglyceridov pevných frakcií. Stanovenie obsahu jednotlivých druhov mastných kyselín ukázalo podobné zloženie pevných frakcií, kým zloženie kvapalných zvyškov sa výrazne líšilo. Obsah nižších mastných kyselín a vyšších nenасыtených mastných kyselín stúpал s klesajúcim bodom topenia frakcií. Obsah vyšších mastných kyselín klesал.

Literatúra

1. BELOUSOV, A. — VERGELESOV, V.: Mol. Prom., 24, 1963, č. 2, s. 5.
2. SHERBON, J. W. — COULTER, S. T.: J. Dairy Sci., 49, 1966, č. 9, s. 1126.
3. DE MAN, J. M.: The preparation, characterisation and chemical analysis of milk fat fractions. In: Dairy Lipids and Lipid Metabolism. Westport, Conn., AVI Publ. Co. 1968, s. 15.
4. NORRIS, R. et al.: J. Dairy Res., 38, 1971, s. 179.
5. DOLBY, R. M.: Chemical composition of fractions of milk fat separated by a commercial process. In: XVIIIth Int. Dairy Congress, 1E, 1970, s. 242.
6. KRKOŠKOVÁ, B. — VACOVÁ, T.: Bull. VÚP, 19, 1980, 1, s. 1.
7. KRKOŠKOVÁ, B. et al.: Výskum možností lepšieho zhodnotenia mliečného tuku. Čiastková správa VÚP, Bratislava 1977.

Влияние технологических параметров фракционирования молочного жира на химический состав фракций

Резюме

Исследовано было влияние технологических параметров фракционирования молочного жира на химический состав фракций. Исследование дистрибуции главных компонентов молочных липидов показало влияние скорости охлаждения на температуру кристаллизации, на содержание свободных и жирных кислот и триглицеридов связанных фракций. Определение содержания отдельных видов жирных кислот показало подобный состав связанных фракций, но состав жидкостных остатков выразительно отличался. Содержание низших жирных кислот и высших ненасыщенных жирных кислот повышалось с падающей точкой плавления фракций. Содержание высших жирных кислот понижилось.

Influence of technological parameters of milk fat fractionation on chemical structure of fractions

Summary

The influence technological parameters of milk fat fractionation on chemical structure of fractions was studied. Following the distribution of milk lipids principal components indicated the influence of cooling velocity on crystallization temperature, on free fatty acids and triglyceride content of solid fractions. The content determination of fatty acids single sorts indicated similar structure of solid fractions, while the structure of liquid residues expressive differed. The content of lower fatty acids and higher unsaturated fatty acids advanced with sinking melting point of fractions. The content of higher fatty acids sank.