

1995

# Dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota

Dimić Etelka, Turkulov Jovan, Karlović Đerđ, Puškaš Vladimir, Vukša Vjera

Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet; Novi Sad: Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo; Novi Sad: Poslovna zajednica "Industrijsko bilje"

---

Dimić, Etelka, Turkulov, Jovan, Karlović, Đerđ, Puškaš, Vladimir, and Vukša, Vjera. 1995. Dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota. *Uljarstvo, časopis proizvođača biljnih ulja i masti Jugoslavije / Journal of edible oil industry* 32(1–4): 7–12. <https://open.uns.ac.rs/handle/123456789/32773> (accessed 26 March 2025).

<https://open.uns.ac.rs/handle/123456789/32773>

*Downloaded from DSpace-CRIS - University of Novi Sad*

## Dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota

### PHYSICAL REFINING OF SUNFLOWER OIL USING NITROGEN AS THE STRIPPING GAS

#### IZVOD

Izvršena je fizička rafinacija suncokretovog ulja, po jednoj uprošćenoj tehnologiji u laboratorijskim uslovima, pri čemu je dezo-neutralizacija rađena pomoću azota. Tokom rafinacije praćene su promene kvaliteta, oksidativnog stanja i održivosti ulja, a pri dezo-neutralizaciji posebno je praćena kinetika uklanjanja slobodnih masnih kiselina i razgradnih produkata oksidacije. Dobijeno rafinisano ulje je bilo veoma dobrih senzornih svojstava i održivosti. Ustanovljeno je, međutim, da se pri radu sa azotom produkti oksidacije sporije razgrađuju i uklanjaju iz ulja nego sa vodenom parom.

**Ključne reči:** suncokretovo ulje, fizička rafinacija, deodorizacija azotom, kvalitet, održivost

#### SUMMARY

Physical refining of sunflower oil was performed according to a simplified technological process in laboratory conditions and nitrogen was used for the deacidification. The change of quality, oxidative state and stability of oil was followed during the refining. The kinetics of free fatty acids and degraded oxidation products removal was followed during the deacidification. The obtained refined oil was of very good sensory characteristics and stability. However, it was found that the degradation and removal of the oxidation products is slower when nitrogen is used instead of water vapour.

**Key words:** sunflower oil, physical refining, nitrogen as stripping gas, quality, stability

#### UVOD

Zamena vodene pare inertnim gasom za destilaciju ispravljivih komponenata tokom deodorizacije je tehnološki napredak koji, poslednjih godina, sve više zanima istraživače. Bailey (1) je još 50-tih godina smatrao da bilo koji interni gas, kao vodonik ali azot, može zameniti vodenu paru, pod uslovom da je jeftin, da se može kondenzovati i lako ukloniti iz sistema.

Uvođenje azota za deodorizaciju jestivih ulja se opravdava kvalitetom finalnog proizvoda i nuzproizvoda (kondenzata), kao i smanjenjem zagađivanja životne sredine (2). Postoji, međutim, nekoliko faktora koji ograničavaju primenu azota u tu svrhu. Naime, ovaj gas se ne može kondenzovati pri uobičajenim uslovima rada deodorizatora, te su potrebna određena tehnička rešenja, radi postizanja odgovarajućeg vakuuma, kao i ugradnja sistema za rekuperaciju. Osim toga, azot mora biti određene čistoće da bi se mogao koristiti u prehrambenoj industriji.

Najnoviji rezultati poluindustrijskih pokušaja primene azota za deodorizaciju jestivih ulja su ohrabrujući. Graciani i sar. (2) su za stepen dejstva tj. efikasnost destilacije slobodnih masnih kiselina azotom dobili veoma dobro slaganje sa teoretskim vrednostima u poluindustrijskom diskontinualnom deodorizatoru, gde su bile ugrađene posebne pumpe koje su obezbeđivale apsolutni pritisak od 147 Pa. Cheng (3) je utvrdio da deodorizacija jestivih ulja azotom pri određenim uslovima može biti čak ekonomičnija nego vodenom parom, a eksperimente je vršio u deodorizatoru kapaciteta 150 t/dan.

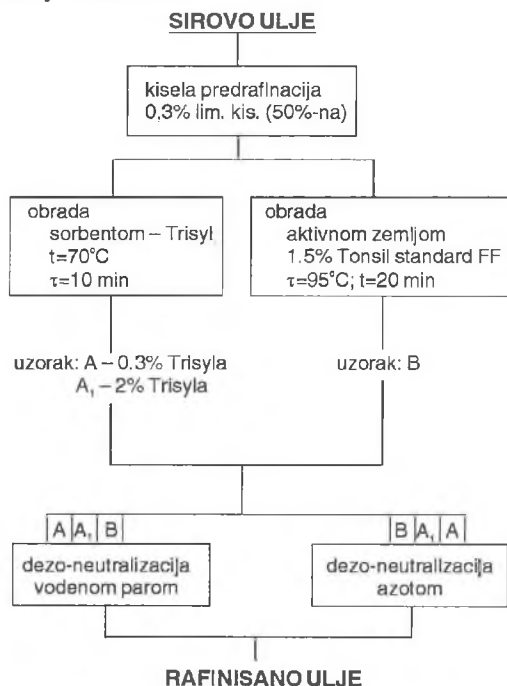
U ovom radu je izvršena dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota po uprošćenoj tehnologiji. Cilj rada je bio da se sagleda uticaj ovakvog načina rafinacije, pre svega na kvalitet i održivost jestivog ulja. Radi upoređivanja kvaliteta ulja izvršena je dezo-neutralizacija i vodenom parom.

## MATERIJAL I TEHNIKA RADA

Sirovo ulje, koje je korišćeno u eksperimentima, proizvedeno je standardnom tehnologijom pri industrijskim uslovima.

### RAFINACIJA ULJA

Rafinacija ulja je sprovedena prema šemi prikazanoj na slici 1.



Slika 1. Blok šema rafinacije suncokretovog ulja

Za pripremu ulja primenjena je višestepena kisela predrafinacija 50%-tnom limunskom kiselinom, u količini od 0,3% na masu ulja, prema postupku kompanije Unilever – "Superpredrafinacija" (4). Radi što potpunijeg uklanjanja nepoželjnih sastojaka, deo predrafinisanog ulja je obrađen amorfnim slika-gelom, komercijalnog naziva Trisyl (proizvođača Grace & Co. – Nemačka), u količini od 0,3 i 2% na masu ulja. Drugi deo predrafinisanog ulja je obrađen aktivnom zemljom za beljenje, Tonzil standard FF, 1,5% na masu ulja.

Dezo-neutralizacija pripremljenih uzoraka sprovedena je u laboratorijskoj aparaturi za fizičku rafinaciju (5, 6). Pri radu sa vodenom parom potreban vakuum u sistemu postignut je preko živine difuzione i dvostepene vakuum pumpe, dok je pri radu sa azotom na sistem bio priključen rotametar, a potreban protok gasa regulisan je preko reducir ventila na boci sa azotom i odgovarajućim vakuumom.

Uslovi rada dezo-neutralizacije su bili sledeći:

	vodenom parom	azotom
temperatura (°C)	240	240
apsolutni pritisak (Pa)	400	400
protok azota (l/h)	–	96-100
količina vodene pare (%/h)	2,5	–
ukupno vreme (h)	2	2
		(uzorci su uzimani svakih 30 min)
temperatura kondenzacije (°C)	–17	–17

Pri ovim uslovima nije bila moguća kondenzacija azota, tako da je isti preko vakuum pumpe izveden iz sistema.

### METODE ISPITIVANJA

Za ispitivanje kvaliteta, oksidativnog stanja i održivosti ulja primenjene su sledeće metode – Tabela 1.

Tabela 1. Metode ispitivanja

Metoda	Princip-postupak	Literatura
Slobodne masne kiseline	titrimetrijski	JUS E.K8.026/912
Vlaga	gravimetrijski	JUS E.K8.024/91
Fosfor (P)	spektrofotometrijski	(7)
Boja	spektrofotometrijski %T <sub>455</sub> uz CCl <sub>4</sub>	
Peroksidni broj (Pbr)	jodometrijska titracija	JUS E.K8.034/91
Anisidinski broj (Abr)	spektrofotometrijski	IUPAC 2.504:1987
OV=2Pbr+Abr	računski	
Specifične apsorpcije 232 i 270 nm	spektrofotometrijski	IUPAC 2.505:1987
Održivost (indukcioni period)	automatski AOM test pri 100°C	(8)

Za senzorno ispitivanje ulja primenjena je metodologija Međunarodne organizacije za kontrolu kvaliteta ISO (9).

### REZULTATI I DISKUSIJA

#### A) Kvalitet i oksidativna stabilnost uzoraka suncokretovog ulja pripremljenih za dezo-neutralizaciju

Pri fizičkoj rafinaciji jestivih ulja uklanjanje svih nepoželjnih sastojaka, osim SMK, mora da preuzme tehnologija pripreme. Obzirom da se destilaciona neutralizacija izvodi pri višim tempe-

Tabela 2. Promene kvaliteta i oksidativne stabilnosti suncokretovog ulja tokom pripreme za dezo-neutralizaciju

Pokazatelj	UZORAK ULJA			
	sirovo	pripremljeno*		
		A	A <sub>1</sub>	B
SMK (% ol. kis)	1.14	1.00	0.94	0.98
Vlaga (%)	0.15	0.08	0.08	0.08
Boja (T <sub>455nm</sub> )	28	33	34	81
Sadržaj ukupnog P (mg/kg)	84	25	3	18
% uklonjenih fosfatida (u odnosu na sirovo ulje)	–	71	96	79
Pbr (mmol/kg)	5.18	5.24	5.53	0.37
Abr (100 A <sup>1%</sup> <sub>350nm</sub> )	0.88	1.19	1.00	6.53
OV vrednost	11.24	11.67	12.06	7.27
Specifične apsorbancije				
A <sup>1%</sup> <sub>232</sub>	1.76	1.76	–	0.59
A <sup>1%</sup> <sub>270</sub>	0.22	0.20	–	1.93
Održivost (h) Indukcioni period pri 100°C	8.3	7.1	6.9	8.4

\* ulje pripremljeno za dezo-neutralizaciju

A – predrafinisano ulje obrađeno sa 0,3% amorfnog silika gela

A<sub>1</sub> – predrafinisano ulje obrađeno sa 2,0% amorfnog silika gela

B – predrafinisano ulje obrađeno sa 1,5% Tonzil standard FF

raturama (230-250°C) (10) nego obična deodorizacija, uklanjanje fosfatida, metala i oksidativnih proizvoda, mora biti još potpunije nego u slučaju klasične rafinacije. Do kakvih je promena kvaliteta, oksidativnog stanja i održivosti došlo tokom pripreme uzoraka za dezo-neutralizaciju, može se sagledati na bazi rezultata prikazanih u tabeli 2.

Dobijeni rezultati pokazuju da je efikasnost uklanjanja fosfatida različita u zavisnosti od načina pripreme ulja. Najbolje uklanjanje fosfatida, što je jedan od osnovnih ciljeva pripreme, postignuto je kod uzorka A<sub>1</sub>, gde je izvršena višestepena kisela predrafinacija i obrada ulja sa 2,0% Trisyl-a. Pri ovakvoj pripremi u ulju je zaostalo 3 mg/kg fosfora, što je čak manje i od preporuka datih u literaturi. Naime, prema najnovijim literaturnim podacima u ulju pripremljenom za dezo-neutralizaciju sadržaj zaostalog fosfora može biti do 10 mg/kg (11).

Obradom ulja sa manjom količinom Trisyl-a (0,3%), kao ni sa većom količinom aktivne zemlje (1,5%) nije postignut očekivani sadržaj zaostalog fosfora (ispod 10 mg/kg). Razloge za to, verovatno treba tražiti u sastavu fosfatida.

Može se takođe konstatovati da su tokom pripreme nastale velike razlike oksidativne stabilnosti ulja u zavisnosti od primenjenog sorbenta. Pri upotrebi Trisyl-a oksidaciona vrednost, koja je već u startu bila visoka, neznatno je porasla dok su specifične apsorbancije praktično ostale iste. Upotrebom aktivne zemlje, međutim, došlo je do razgradnje primarnih i porasta sadržaja sekundarnih produkata oksidacije, kao i do znatnog povećanja apsorbancije pri 270 nm. Boja ulja se pri

obradi Trisyl-om nije menjala, dok je aktivnom zemljom postignut odgovarajući stepen beljenja. Veoma slične efekte ustanovili su i Kovari i sar. (12) prilikom pripreme suncokretovog ulja za dezo-neutralizaciju.

#### B) Kvalitet i oksidativna stabilnost ulja nakon dezo-neutralizacije

U tabelama 3. i 4. su date karakteristike kvaliteta i oksidativnog stanja uzoraka nakon dezo-neutralizacije urađene vodenom parom odnosno azotom. Kod ovih uzoraka u pripremi je primenjen Trisyl.

Može se konstatovati da se dezo-neutralizacijom bilo vodenom parom, bilo azotom, dobilo ulje koje zadovoljava osnovne uslove kvaliteta (SMK, vlaga, Pbr, boja), koji se traže Pravilnikom za jestivo ulje u prometu (13).

Dezo-neutralizacijom pomoću azota, slično kao i vodenom parom, dolazi do postepenog smanjivanja sadržaja SMK i razgradnih produkata u ulju. Da bi se kiselost sa oko 1% ol. kis. svela ispod 0,3%, pri dezo-neutralizaciji azotom bilo je potrebno oko 90 minuta.

Interesantno je primetiti da se tokom dezo-neutralizacije primenom azota produkti oksidacije sporije razgrađuju i uklanjaju iz ulja. U toku klasične deodorizacije suncokretovog ulja, čak i pri nižim temperaturama, praktično već nakon pola sata peroksidni broj ulja je 0 (5). Pri radu sa azotom do potpune razgradnje peroksida došlo je nakon 2 sata dezo-neutralizacije, a sekundarni produkti oksidacije su zaostali u ulju u nešto većim količinama nego pri radu sa vodenom parom.

Tabela 3. Kvalitet i oksidativno stanje ulja nakon dezo-neutralizacije azotom odnosno vodenom parom (uzorak A – ulje obrađeno sa 0,3% Trisyl-a)

Analitički pokazatelj	Dezo - neutralizacija				
	azotom				vodenom parom
	Vreme trajanja (min)				
	30	60	90	120	120
SMK (% ol. kis.)	0.37	0.31	0.18	0.15	0.30
Vlaga (%)	–	–	–	0.08	0.09
Boja (T%, 455 nm)	88	84	85	86	83
Pbr (mmol/kg)	1.18	0.46	0.46	0	0
Abr (100 A <sub>350</sub> <sup>1%</sup> )	5.84	5.42	5.32	4.98	1.77
OV vrednost (2Pbr+Abr)	8.20	6.34	6.24	4.98	1.77
Specifične apsorbancije					
A <sup>1%</sup> <sub>232nm</sub>	–	–	–	2.1	1.58
A <sup>1%</sup> <sub>270nm</sub>	–	–	–	0.44	0.32

Tabela 4. Kvalitet i oksidativno stanje ulja nakon dezo-neutralizacije azotom odnosno vodenom parom (uzorak A<sub>1</sub> – ulje obrađeno sa 2,0% Trisyl-a)

Analitički pokazatelj	Dezo - neutralizacija				
	azotom				vodenom parom
	Vreme trajanja (min)				
	30	60	90	120	120
SMK (% ol. kis.)	0.47	0.31	0.27	0.25	0.30
Vlaga (%)	–	–	–	0.08	0.04
Boja (T%, 455 nm)	90	89	88	88	86
Pbr (mmol/kg)	0.76	0.44	0.57	0	0
Abr (100 A <sub>350</sub> <sup>1%</sup> )	4.81	4.63	3.84	3.25	3.16
OV vrednost (2Pbr+Abr)	6.33	5.51	4.98	3.25	3.16
Specifične apsorbancije					
A <sup>1%</sup> <sub>232nm</sub>	–	–	–	1.77	–
A <sup>1%</sup> <sub>270nm</sub>	–	–	–	0.48	–

Tabela 5. Kvalitet suncokretovog ulja (obrađenog aktivnom zemljom) nakon dezo-neutralizacije azotom odnosno vodenom parom.

Analitički pokazatelj	Dezo - neutralizacija				
	azotom				vodenom parom
	Vreme trajanja (min)				
	30	60	90	120	120
SMK (% ol. kis.)	0.50	0.30	0.19	0.09	0.30
Vlaga (%)	–	–	–	0.08	0.09
Boja (T%, 455 nm)	87	84	86	88	85
Pbr (mmol/kg)	0.51	0.37	0.25	0	0
Abr (100 A <sub>350</sub> <sup>1%</sup> )	–	–	–	–	2.86
OV vrednost (2Pbr+Abr)	–	–	–	–	2.86
Specifične apsorbancije					
A <sup>1%</sup> <sub>232nm</sub>	–	–	–	2.07	2.50
A <sup>1%</sup> <sub>270nm</sub>	–	–	–	1.42	1.34

Zanimljivo je pomenuti i to da je dezo-neutralizacijom pomoću azota dobijeno nešto svetlije ulje nego vodenom parom. Posebno je interesantan uzorak A (Tabela 3), gde je postignuta visoka

transparentija ulja (83% sa H<sub>2</sub>O i 86% sa N<sub>2</sub>), iako je sadržaj fosfora bio najviši, čak 25 mg/kg.

Tabela 6. Senzorna ocena i održivost suncokretovog ulja nakon dezo-neutralizacije

Pokazatelj	Oznaka uzorka					
	A.		A <sub>1</sub>		B	
	Dezo - neutralizacija					
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Senzorna ocena (bodovi)	19.7	19.6	20	20	19.5	19.5
Održivost IP <sub>100C</sub> (h)	9.3	9.5	10	9.6	8.0	8.6

A – predrafinisano ulje obrađeno sa 0,3% amorfnog silika gela

A<sub>1</sub> – predrafinisano ulje obrađeno sa 2% amorfnog silika gela

B – predrafinisano ulje obrađeno sa 1,5% aktivne zemlje

U Tabeli 5 su prikazani rezultati ispitivanja kvaliteta nakon dezo-neutralizacije za ulje kod kojeg je u pripremi primenjena aktivna zemlja.

Može se reći da je opšti kvalitet ovog ulja veoma sličan kvalitetu ulja kod kojih je priprema vršena amorfnim silikagelom. Međutim, u ovom slučaju velika količina konjugovanih sastojaka, koji su nastali uticajem aktivne zemlje tokom pripreme, ostala je u ulju i nakon dezo-neutralizacije.

Pri analizi kvaliteta jestivih ulja poseban značaj imaju senzorna ocena i održivost. Rezultati senzornih ispitivanja i indukcion period uzoraka prikazani su u Tabeli 6.

Kao što se iz ove tabele vidi, dobijena rafinisana ulja su veoma dobrih senzornih svojstava i održivosti. Po senzornim karakteristikama, tako reći, nema razlike bez obzira čime je vršena dezo-neutralizacije.

Posebno se ističe uzorak A<sub>1</sub>, koji je ocenjen maksimalnim brojem bodova za senzorna svojstva, a uz to ima i najbolju održivost. Mora se reći da je kod ovog ulja bilo najmanje zaostalog fosfora (3 mg/kg), međutim, to je postignuto sa prilično velikom količinom Trisyl-a (2%).

Takođe je interesantno da je i uzorak A ocenjen visokim ocenama i pokazao dobru održivost, iako je kod ovog ulja sadržaj fosfora bio najviši (25 mg/kg). Pri znatno većem sadržaju zaostalog fosfora, ulje je samo za nijansu dobilo slabije senzorne ocene, u odnosu na ulje koje je pripremljeno na isti način, ali većom količinom sorbenta (A<sub>1</sub>).

Na bazi ovih, kao i rezultata naših ranijih istraživanja (14), smatramo da je limit do 10 mg/kg za sadržaj zaostalog fosfora u suncokretovom ulju pri dezo-neutralizaciji (prema nekim autorima) (11) suviše oštar, a praktično nepotreban.

Kod ulja tretiranih aktivnom zemljom u postupku pripreme za dezo-neutralizaciju, došlo je do smanjenja održivosti. To znači da se kod suncokretovog ulja ne preporučuju veće količine aktivne zemlje u cilju uklanjanja nehidratibilnih fosfatida pri fizičkoj rafinaciji.

## LITERATURA

1. Bailey, A. E., Industrial oil and fat products, Interscience Publishers Inc. New York, 1951
2. Graciani C. E., F. R. Berbel, A. P. Torrenteras, J. H. Lope, Deacidification by distillation using nitrogen as stripper. Possible application to the refining of edible fats, *Grasas y Aceites*, 42:286 (1991)
3. Cheng A. T. Y., Deodorization of edible oil with nitrogen, 82nd AOCS Annual Meeting and Exposition, Chicago, USA, 1991
4. Segers J. C., R. L. K. M. van de Sande, De-gumming- Theory and practice, World Conference Proceedings, Edible Fats and Oils Processing: Basic Principle and Modern Practices, edited by D. R. Erickson, AOCS, Champaign, Illinois, 1990
5. Turkulov J., Utvrđivanje optimalnih uslova deodorizacije ulja raznog peroksidnog broja, na bazi određivanja sekundarnih produkata autooksidacije, komponenti presudnih za ocenjivanje kvaliteta i održivosti jestivih ulja, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1974
6. Turkulov J., Đ. Karlović, Ž. Vrbaški, Laboratory deodorization, DGF Congress, Munster, 1992
7. Paquot C., J. Mercier, D. Lefort, A. Mathieu, R. Perron, Metode anlike lipida, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, 1967
8. Karlović Đ., J. Turkulov, E. Dimić, Ispitivanje
9. ISO/TC 34/Sc 12, Secretariat 139/180E, Sensory Abnalysis DC, 1985
10. Young F. V. K., Physical refining, World Conference Proceedings, Edible Fats and Oils Processing: Basic Principle and Modern Practices, edited by D. R. Erickson, AOCS, Champaign, Illinois, 1990

11. Cleeneqwerk B., A. J. Dijkstra, The total degumming process – Theory and industrial application in refining and hydrogenation, *Fat Sci Technol*, 94:317 (1992)
12. Kovari K., Kis Lajosne, Tabajdi Miklosne, *Novenyolajok finomitas szintetikus szilika adszorbenssel*, *Olaj Szappan kozmetika*, 92:1 (1993)
13. Pravilnik o kvalitetu jestivih ulja, masti biljnog i zivotinjskog porekla, margarina i njima srodnih proizvoda, *Sluzbeni list SRJ* 25/1992
14. Kovačević N., *Optimizacija procesa dezo-neutralizacije suncokretovog ulja*, diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1994.