

*Joanna Bryś, Katarzyna Tarnowska, Magdalena Wirkowska, Bolesław Kowalski*

## MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI ŁOJU WOŁOWEGO I TŁUSZCZU MLECZNEGO PRZEZ PRZEESTRYFIKOWANIE ENZYMATYCZNE Z OLEJEM RZEPAKOWYM

Zakład Chemii Żywności Katedry Chemii Wydziału Nauk o Żywności  
Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie  
Kierownik: dr *P. Koczoń*

*W pracy badano zmiany właściwości fizycznych i chemicznych mieszanin tłuszczu mlecznego i łoju wołowego z olejem rzepakowym zachodzące podczas przeestryfikowania. Przeestryfikowanie prowadzono w obecności preparatu enzymatycznego Novozym 435 oraz Lipozyme RM IM. W mieszaninach przed i po przeestryfikowaniu oznaczano liczbę kwasową, zawartość frakcji polarnej, temperaturę mięknięcia, zawartość fazy stałej oraz skład kwasów tłuszczowych.*

Hasła kluczowe: przeestryfikowanie enzymatyczne, łów wołowy, tłuszcz mleczny, olej rzepakowy.

Key words: enzymatic interesterification, beef tallow, milkfat, rapeseed oil.

Rozwój nowoczesnego przemysłu spożywczego stawia coraz większe wymagania odnośnie jakości i właściwości fizykochemicznych tłuszczów. W celu poprawienia wartości żywieniowej lub parametrów funkcjonalnych lipidów poddaje się je różnego typu modyfikacjom, np. przeestryfikowaniu (1).

Mając na uwadze obniżającą się światową konsumpcję masła spowodowaną ograniczonymi właściwościami plastycznymi tłuszczu mlecznego (2), a także problemy z wykorzystaniem nadwyżek łoju wołowego – surowca taniego, ale nieatrakcyjnego dla konsumentów, podjęto badania mające na celu poprawę parametrów żywieniowych i funkcjonalnych tych tłuszczów poprzez przeestryfikowanie enzymatyczne z olejem rzepakowym.

### MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były mieszaniny tłuszczu mlecznego (MF) i oleju rzepakowego (RSO) oraz łoju wołowego (T) i oleju rzepakowego, w których olej rzepakowy stanowił 25 i 75% masowych mieszaniny. Mieszaniny przeestryfikowywano w temperaturze 80°C przez 4 godziny w obecności preparatu enzymatycznego Novozym 435, zawierającego niespecyficzną lipazę z *Candida antarctica*, immobilizowaną na makroporowatej żywicy akrylowej. Mieszaniny fizyczne przeestryfikowywano również w obecności preparatu enzymatycznego Lipozyme RM IM w temperaturze 60°C przez 8 godzin. Preparat ten zawiera lipazę z *Rhizomucor miehei* immobilizo-

waną na makroporowatej żywicy jonowymiennej, specyficzną w stosunku do wiązań estrowych w pozycjach *sn*-1 i *sn*-3 triacylogliceroli. Fabryczna zawartość wody w preparacie Nowozym 435 wynosiła 2%, natomiast w preparacie Lipozyme RM IM – 4%. Preparaty były dozowane na poziomie 8% względem masy tłuszczu.

W mieszaninach przed i po przeestryfikowaniu oznaczano liczbę kwasową oraz zawartość frakcji polarnej. W wyizolowanych z mieszanin fizycznych i produktów ich przeestryfikowania frakcjach triacylogliceroli oznaczano temperaturę mięknięcia (SMP), zawartość fazy stałej (SFC) oraz określano skład kwasów tłuszczowych. Oznaczenia wykonano zgodnie z metodyką opisaną w publikacji (3).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

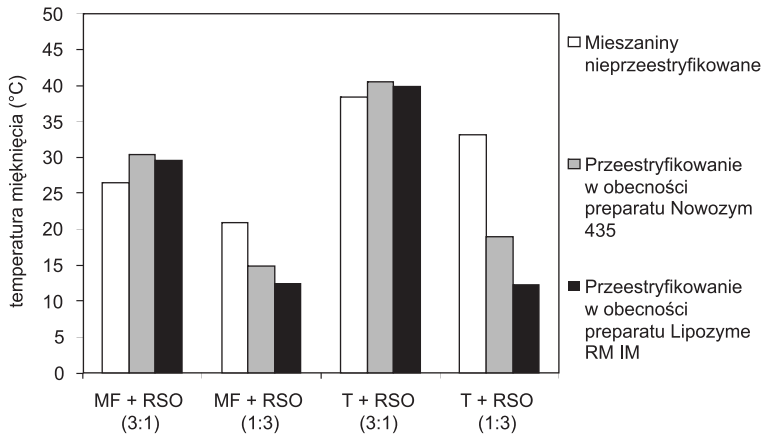
W procesie enzymatycznego przeestryfikowania tłuszczów zachodzą jednocześnie dwie współbieżne reakcje: hydroliza i estryfikacja (4). W zamierzonym przeestryfikowaniu reakcja estryfikacji dominuje nad hydrolizą. Głównym produktem reakcji jest frakcja triacylogliceroli (TAG) o zmienionych właściwościach chemicznych i fizycznych w stosunku do tłuszczu wyjściowego. Po przeestryfikowaniu obok frakcji triacylogliceroli pojawiają się również pewne ilości wolnych kwasów tłuszczowych (FFA), diacylogliceroli i monoacylogliceroli (DAG+MAG), stanowiących frakcję polarną. Zwiększona zawartość frakcji nietriacyloglicerolowej może obniżać odporność tłuszczu na utlenianie, a także jest przyczyną strat substancji tłuszczowej (5).

Tabela I. Zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, frakcji triacylogliceroli i frakcji niepełnych acylogliceroli w mieszaninach przed i po przeestryfikowaniu

Table I. The concentration of free fatty acids, triacylglycerols and mono- and diacylglycerols for mixtures before and after interesterification

Mieszaniny nieprzeestryfikowane	FFA (%)	TAG (%)	MAG+DAG (%)
MF + RSO (3:1)	0,2	96,1	3,7
MF + RSO (1:3)	0,1	98,1	1,8
T + RSO (3:1)	0,6	97,0	2,4
T + RSO (1:3)	0,2	98,9	0,9
Mieszaniny przeestryfikowane w obecności preparatu Novozym 435			
MF + RSO (3:1); 80°C/4h	1,6	90,8	7,6
MF + RSO (1:3); 80°C/4h	1,1	94,0	4,9
T + RSO (3:1); 80°C/4h	2,3	91,5	6,2
T + RSO (1:3); 80°C/4h	2,2	92,1	5,7
Mieszaniny przeestryfikowane w obecności preparatu Lipozyme RM IM			
MF + RSO (3:1); 60°C/8h	3,3	87,1	9,6
MF + RSO (1:3); 60°C/8h	3,3	89,0	7,7
T + RSO (3:1); 60°C/8h	3,4	90,8	5,8
T + RSO (1:3); 60°C/8h	2,9	86,3	10,8

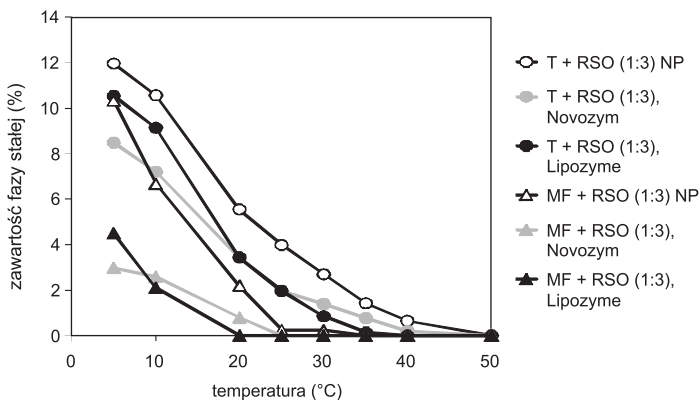
Przeestryfikowanie spowodowało wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych oraz obniżenie zawartości frakcji triacyloglicerolowej we wszystkich badanych układach (tab. I). Największy udział frakcji polarnej zawierały produkty reakcji katalizowanej preparatem Lipozyme RM IM. Przyczyną tego zjawiska może być większa zawartość wody w tym katalizatorze w porównaniu z preparatem Novozym 435.



Ryc. 1. Temperatury mięknięcia triacylogliceroli mieszanin fizycznych i produktów ich przeestryfikowania.

Fig. 1. Slip melting points of triacylglycerols of blends before and after interesterification.

Jednym z parametrów określających przydatność użytkową tłuszczu jest jego konsystencja. Konsystencja tłuszczu zależy, między innymi, od składu triacylogliceroli występujących w tłuszczu oraz od ich formy krystalograficznej (6). Najbardziej rozpowszechnionym wskaźnikiem konsystencji tłuszczów jest temperatura mięknięcia. Zaobserwowano wzrost w odniesieniu do mieszaniny fizycznej temperatury mięknięcia produktów przeestryfikowania o wysokiej zawartości tłuszczu zwierzęcego (ryc. 1). Odmienna sytuacja nastąpiła podczas modyfikacji mieszanin o niskiej zawartości łożu i tłuszczu mlecznego. Uzyskane produkty charakteryzowały się niższymi temperaturami mięknięcia w stosunku do mieszanin wyjściowych. Największe obniżenie temperatury mięknięcia sięgające  $20,7^{\circ}\text{C}$  zaobserwowano w mieszaninie łożu z olejem rzepakowym przeestryfikowanej w obecności lipazy specyficznej (Lipozyme RM IM). We wszystkich badanych układach o przeważającej ilości oleju rzepakowego



Ryc. 2. Zawartość fazy stałej w funkcji temperatury w triacyloglicerolach wybranych mieszanin przed i po przeestryfikowaniu.

Fig. 2. The solid fat content profiles as a function of temperature in triacylglycerols of chosen blends before and after interesterification.

preparat Lipozyme RM IM powodował większe zmiany temperatur mięknienia w porównaniu z katalizatorem Novozym 435. Innym wskaźnikiem konsystencji tłuszczu jest zawartość fazy stałej. W prawie wszystkich przypadkach po przeestryfikowaniu obserwowano kilkuprocentowy spadek zawartości fazy stałej w całym zakresie temperatur pomiaru – w porównaniu z mieszaniną fizyczną (ryc. 2). Podobne zależności zaobserwowano podczas modyfikacji tłuszczu mlecznego i łożu wołowego z olejem rzepakowym o innym składzie wagowym (3, 7).

Table II. Skład wybranych kwasów tłuszczowych mieszaniny wyjściowej oraz produktów jej przeestryfikowaniu  
Table II. Composition of more important fatty acids of fats studied

Rodzaj kwasu tłuszczowego	T + RSO (1:3)	T + RSO (1:3) Novozym 435	T + RSO (1:3) Lipozyme RM IM
18:1 (9- <i>cis</i> )	51,6	51,6	51,7
18:2 (all- <i>cis</i> )	15,2	14,4	14,4
18:3 (all- <i>cis</i> )	6,6	6,3	6,3
18:1 <i>trans</i>	0,3	0,4	0,4
18:2 <i>trans</i>	0,1	0,1	0,1
18:3 <i>trans</i>	0,5	0,5	0,5

W procesie przeestryfikowania nie powstają niekorzystne ze zdrowotnego punktu widzenia izomery *trans*. Źródłem niewielkich ilości izomerów *trans* kwasu oleinowego – występujących zarówno w mieszaninach przed, jak i po przeestryfikowaniu – jest tłuszcz mleczny i łoż wołowy, natomiast nieznaczne ilości izomerów *trans* kwasów polienowych pochodzą z olejów roślinnych. Dane literaturowe donoszą o możliwości tworzenia się niewielkich ilości izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w czasie rafinacji olejów roślinnych pod wpływem stosowanych warunków fizycznych (8, 9). Występowanie izomerów *trans* kwasu oleinowego (kwas wakcenyowy, elaidynowy) w tłuszczu mlecznym może być efektem działalności enzymów bakteryjnych w żwaczu krowy (10). Wyniki przedstawione w tabeli II – dla wybranej mieszaniny łożu wołowego z olejem rzepakowym (1:3 m/m) stanowią potwierdzenie, iż przeestryfikowanie nie powoduje zmiany w sumarycznym składzie kwasów tłuszczowych badanych tłuszczów.

## WNIOSKI

1. Przeestryfikowanie spowodowało wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych oraz obniżenie zawartości frakcji triacyloglicerolowej we wszystkich badanych układach.

2. Obniżenie temperatur mięknienia można uzyskać poddając przeestryfikowaniu mieszaninę zawierającą 25% tłuszczu zwierzęcego, natomiast wzrost temperatury mięknienia otrzymać można przeestryfikując enzymatycznie mieszaninę tłuszczu zwierzęcego i oleju rzepakowego o składzie wagowym 3:1.

3. W większości badanych triacylogliceroli wyizolowanych z przeestryfikowanych produktów obserwuje się kilkuprocentowe obniżenie zawartości fazy stałej

w całym zakresie temperatur pomiaru – w stosunku do triacylogliceroli wyizolowanych z mieszanin nieprzeestryfikowanych.

4. Przeestryfikowanie nie powoduje zmiany w sumarycznym składzie kwasów tłuszczowych badanych mieszanin tłuszczów.

J. Bryś, K. Tarnowska, M. Wirkowska, B. Kowalski

MODIFICATION OF BEEF TALLOW AND MILKFAT PROPERTIES BY ENZYMATIC INTERESTERIFICATION WITH RAPESEED OIL

Summary

The objective of this study was to investigate changes in the physical and chemical properties of milkfat + rapeseed oil and beef tallow + rapeseed oil mixtures after the interesterification process.

The fats were interesterified enzymatically using two preparations: Novozym 435 and Lipozyme RM IM. The following parameters were determined in the mixtures before and after the interesterification process: fatty acid values, polar fraction content, slip melting points, solid fat content and the fatty acids composition.

PIŚMIENNICTWO

1. *Gunstone F. D.*: Movements towards tailor-made fats, *Progress in Lipid Research*, 1998; 5 (37): 277-305. – 2. *Marangoni A. G., Rousseau D.*: Chemical and enzymatic modification of butterfat and butterfat-canola oil blends, *Food Research International*, 1998; 31 (8): 595-599. – 3. *Bryś J., Gruczyńska E., Kowalski B., Tarnowska K.*: Przeestryfikowanie mieszanin tłuszczu mlecznego i oleju rzepakowego, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. Supplement*, 2004; 3(40): 18-26. – 4. *Ledóchowska E., Datta I.*: Enzymatyczne i chemiczne przeestryfikowanie mieszaniny oleju rzepakowego i stearyny palmowej, *Tłuszcze Jadalne*, 1995; 30 (4): 169-183. – 5. *Ledóchowska E., Datta I.*: Wpływ frakcji nietriacyloglicerolowej na stabilność oksydacyjną tłuszczu przeestryfikowanego chemicznie i enzymatycznie, *Żywność*, 1999; 18 (1): 15-23. – 6. *Jakubowski A.*: Przeestryfikowanie jako metoda modyfikacji konsystencji tłuszczów, *Tłuszcze Jadalne*, 1990; 28 (2): 21-29. – 7. *Kowalski B., Tarnowska K., Gruczyńska E., Bekas W.*: Chemical and enzymatic interesterification of a beef tallow and rapeseed oil equal weight blend. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2004; 106: 655-664. – 8. *Kania M., Żbikowski P., Gogolewski M.*: Transizomeryzacja podczas rafinacji oleju sojowego. *ACTA Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria*, 2002; 1 (2): 47-53. – 9. *Niewiadomski H.*: Technologia tłuszczów jadalnych. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993. – 10. *Bartnikowska E., Obiedziński M. W., Grzeškiewicz S.*: Rola i znaczenie żywieniowe sprzężonych dienów kwasu linolowego. *Przemysł spożywczy*, 1999; 53 (7): 16-18.

Adres: 02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159 C.