

Magdalena Kostecka, Bolesław Kowalski

WPŁYW PRZEESTRYFIKOWANIA ENZYMATYCZNEGO NA STABILNOŚĆ OKSYDATYWNĄ MIESZANINY TŁUSZCZU KURZEGO Z OLEJEM RZEPAKOWYM

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

Określono wpływ reakcji przeestryfikowania enzymatycznego mieszaniny tłuszczu kurzego i oleju rzepakowego na jej stabilność oksydacyjną. Stabilność przeciwutleniająca mieszanin modyfikowanych, jak i wyodrębnionych z nich triacylogliceroli spadła w porównaniu z mieszaniną wyjściową. Najwyższą stabilnością charakteryzowała się mieszanina otrzymana po 8 godzinach procesu w obecności preparatu enzymatycznego o zawartości wody ok. 2%.

Hasła kluczowe: przeestryfikowanie enzymatyczne, stabilność oksydacyjna, tłuszcz kurzy, olej rzepakowy.

Key words: enzymatic interesterification, oxidative stability, chicken fat, rapeseed oil.

Tłuszcz kurzy produkowany jest każdego roku, w dużych ilościach jako produkt uboczny w produkcji mięsa drobiowego. Tłuszcz ten, ze względu na dużą zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych (ok. 60–70%), charakteryzuje się niską temperaturą topnienia i łatwo się upłynnia, co decyduje o przyswajalności i wartości tego produktu. Charakteryzuje się on również wyższą zawartością kwasów wielonienasyconych niż tłuszcze ssaków, jak i inne tłuszcze drobiowe (1, 2). Ze względu na korzyści żywieniowe wynikające ze składu kwasów tłuszczowych, tłuszcz kurzy mógłby stanowić cenny element składowy produktów konsumpcyjnych. Wyższy stopień nienasycenia kwasów tłuszczowych powoduje jednak, że tłuszcz ten jest bardziej podatny na procesy utleniania, niekorzystne ze względów zdrowotnych, jak i smakowych (3).

Obecnie stosuje się wiele metod, dzięki którym można określać stabilność oksydacyjną produktów tłuszczowych. Niektóre z nich – metody dynamiczne – pozwalają określić podatność tłuszczów na proces utleniania na podstawie wyników przyspieszonego testu utleniania (4, 5). Jedną z najbardziej znanych i najczęściej stosowanych metod instrumentalnych, badania stabilności oksydacyjnej lipidów jest test Rancimat. Polega on na pomiarze wzrostu przewodnictwa właściwego wywołanego przez lotne produkty pochodzące z degradacji wodoronadtlenków acylogliceroli.

Celem pracy było porównanie wpływu reakcji przeestryfikowania enzymatycznego na stabilność oksydacyjną mieszaniny tłuszczu kurzego (CF) i oleju rzepakowego (RSO) o składzie wagowym 40:60 (m/m).

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy

Surowce: tłuszcz kurzy (sadełkowy) – Suwalskie Zakłady Drobiarskie oraz olej rzepakowy, niskoerukowy – Zakłady Tłuszczowe „Kruszwica”.

Katalizator przeestryfikowania stanowił Lipozyme IM – *sn*-1,3 specyficzna lipaza (firmy Novozymes) o fabrycznej zawartość wody 2% w przeliczeniu na masę preparatu. Oznaczenie zawartości wody wykonano metodą opisaną w publikacji (6).

Przeestryfikowanie enzymatyczne

Proces przeestryfikowania enzymatycznego prowadzono w temp. 60°C przez 2, 4, 8 i 24 h. Zawartość katalizatora była stała i wynosiła 8% w stosunku do masy tłuszczu, natomiast zawartość wody w katalizatorze wynosiła od 2% do 10%. Opis reakcji przeestryfikowania opisano szerzej w publikacji (6).

Metody badań

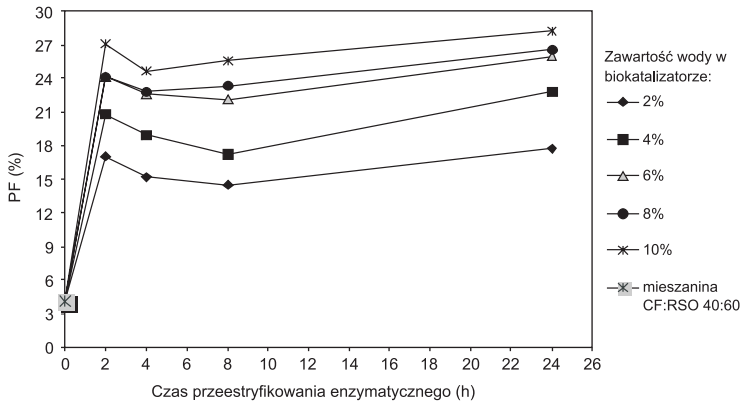
Wyjściową mieszaninę oraz tłuszcze będące produktami reakcji przeestryfikowania rozdzielono na frakcje polarną oraz niepolarną za pomocą chromatografii kolumnowej (7). W mieszaninie wyjściowej i w produktach jej przeestryfikowania oznaczano stabilność oksydacyjną (metodą Rancimat, temp. 100°C) (8). Z każdej próbki wykonywano dwa oznaczenia. Jako wynik przyjmowano średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń. Skład kwasów tłuszczowych w triacyloglicerolach określano na podstawie wyników z chromatografii gazowej (GLC) (9).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Produkty powstające w wyniku utleniania tłuszczów stanowią poważne zagrożenie dla jakości sensorycznej żywności i jej wartości żywieniowej. Niezbędne jest badanie przewidywanej odporności na utlenianie tłuszczów, czyli ich trwałości podczas przechowywania i stosowania. Jest to podstawowe badanie lipidów decydujące o ich przydatności do spożycia. Na stabilność oksydacyjną wpływają wszystkie czynniki decydujące o przebiegu reakcji utleniania. Stabilność ta zależy więc przede wszystkim od składu i struktury kwasów tłuszczowych oraz od struktury cząsteczek triacylogliceroli, a także od ilości i jakości substancji towarzyszących triacyloglicerolom (TAG) (10). Proces przeestryfikowania może wpływać na odporność na utlenianie, a tym samym na trwałość produktu tłuszczowego (6).

Przeestryfikowanie powoduje pojawienie się, obok triacylogliceroli dodatkowych produktów: niepełnych acylogliceroli (mono- (MAG) i diacylogliceroli (DAG)) oraz wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) tworzących razem tzw. frakcję polarną (PF) (ryc. 1) (11). Największy wzrost zawartości frakcji polarnej uzyskano w mieszaninach tłuszczów przeestryfikowanych w obecności biokatalizatora zawierającego 10% wody. Produkt modyfikowany otrzymany po 24 h procesu i przy najwyższej zawartości wody w lipazie zawierał nawet do ok. 28% PF.

Duży wpływ na stabilność oksydacyjną ma, jak wspomniano wcześniej, ilość czy też aktywność frakcji nietriacyloglicerolowej (PF). Może ona mieć zarówno charakter pro-, jak i przeciutleniający. Obecne w niej tokoferole i karoteny wykazują działanie przeciwutleniające, natomiast WKT oraz DAG i MAG mogą wpływać

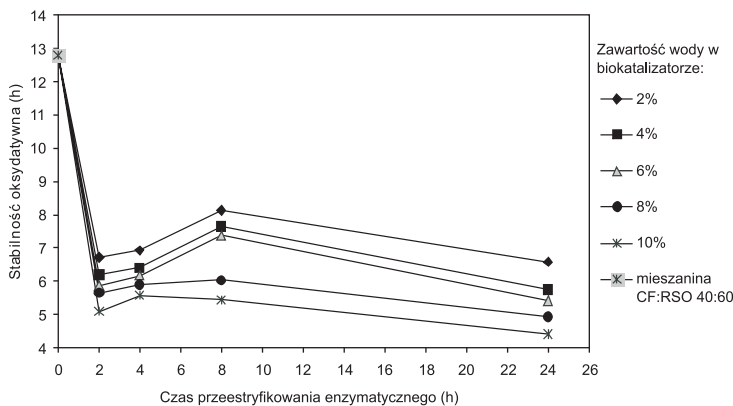


Ryc. 1. Zawartość składników polarnych (PF) mieszaniny wyjściowej CF:RSO 40:60 (m/m) przed i po przeestryfikowaniach enzymatycznych.

Fig. 1. The content of a polar fraction (PF) in starting mixture CF:RSO 40:60 (w/w) before and after enzymatic interesterifications.

na obniżenie odporności na utlenianie produktu modyfikowanego (12). Tokoferole, które są przeciwutleniaczami, w trakcie procesu przeestryfikowania ulegają estryfikacji a ich estry tracą właściwości przeciwutleniające. Inne przeciwutleniacze mogą ulegać dezaktywacji (6). Po procesie przeestryfikowania zaobserwowano więc spadek stabilności oksydacyjnej wszystkich produktów w porównaniu z mieszaniną wyjściową (ryc. 2). Analizując stabilność oksydacyjną mieszanin po przeestryfikowaniu przy różnym czasie trwania procesu i różnej zawartości wody w preparacie Lipozyme IM (ryc. 2) zaobserwowano, że najwyższą stabilnością charakteryzowały się mieszaniny otrzymane po 8 godzinach reakcji lub/i najniższej zawartości wody w katalizatorze. Okres indukcji mieszaniny o najwyższej stabilności był 1,5-krotnie niższy niż dla mieszaniny wyjściowej.

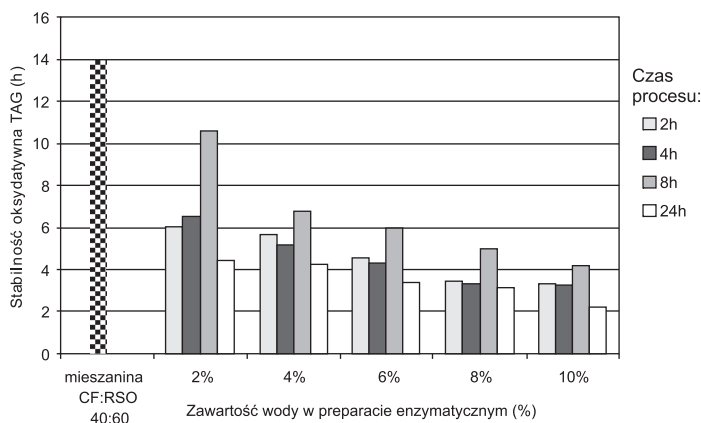
Stabilność oksydacyjna zależy również od składu kwasów tłuszczowych. Im bardziej nienasycony jest kwas tłuszczowy, tym łatwiej ulega on procesowi utleniania (13). Utlenianie nienasyconych kwasów tłuszczowych w lipidach uważa się za główną przyczynę psucia się wielu artykułów spożywczych. Analizując skład kwasów tłuszczowych w mieszaninie stwierdzono, że kwasami występującymi w przeważającej ilości są kwasy nienasycone (UFA), głównie kwas: oleinowy (ponad 56%), linolowy (ok. 16%) i α -linolenowy (ok. 6%). Wśród kwasów nasyconych



Ryc. 2. Stabilność oksydacyjna mieszaniny wyjściowej CF:RSO 40:60 (m/m) przed i po przeestryfikowaniach enzymatycznych, (h).

Fig. 2. Oxidative stability of starting mixture CF:RSO 40:60 (w/w) before and after enzymatic interesterifications, (h).

stanowiących, ok. 18% udziału w TAG, dominują takie kwasy jak: palmitynowy (ok. 14%) i stearynowy (ok. 3%) (6). Mieszaniny przeestryfikowane w czasie 8 godzin charakteryzowały się najwyższą, spośród wszystkich otrzymanych produktów modyfikowanych, zawartością SFA w zakresie od ok. 20% do 22%. Większa ilościowo obecność SFA spowodowała zwiększenie stabilności produktu tłuszczowego. Dzięki przeestryfikowaniu trwającemu 4 godziny uzyskano TAG o najwyższej zawartości UFA ok. 83–84% i co się z tym wiąże o jednym z krótszych czasów indukcji. Zauważa się, iż prowadząc proces w obecności Lipozyme IM zawierającego różne ilości wody na masę preparatu w produkcie po przeestryfikowaniu można było zauważyć pewne różnice w ilości kwasów w pozycji *sn-2* w stosunku do mieszaniny wyjściowej. Może być to spowodowane zachodzącymi w trakcie procesu ubocznymi reakcjami określanymi jako migracja acyli (6). Triacyloglicerole wyizolowane z produktów przeestryfikowania charakteryzują się przeważnie niższą od nich stabilnością oksydacyjną (ryc. 3).



Ryc. 3. Stabilność oksydacyjna TAG wyizolowanych z mieszaniny wyjściowej i produktów przeestryfikowania enzymatycznego, (h).

Fig. 3. Oxidative stability of TAGs isolated from starting mixture and enzymatic interesterification products, (h).

WNIOSKI

- Po procesie przeestryfikowania zawartość składników polarnych w produktach przeestryfikowania wzrosła. Wartość ta rosła wraz ze zwiększającą się ilością wody w zastosowanym preparacie enzymatycznym.
- W porównaniu z mieszaniną wyjściową, stabilność oksydacyjna wszystkich przebadanych produktów przeestryfikowania uległa znacznemu obniżeniu.
- Triacyloglicerole wyodrębnione z produktów po modyfikacji charakteryzowały się niższą od nich stabilnością oksydacyjną. Wyjątek stanowiły TAG wyizolowane z mieszaniny przeestryfikowanej w czasie 8 godzin i 2%-owej zawartości wody w biokatalizatorze.

M. Kostecka, B. Kowalski

THE INFLUENCE OF ENZYMATIC INTERESTERIFICATION ON THE OXIDATIVE STABILITY OF CHICKEN FAT AND RAPESEED OIL MIXTURE

Summary

The influence of enzymatic interesterification of chicken fat and rapeseed oil mixture on its oxidative stability were defined. In comparison with starting mixture, the oxidative stability of modified mixtures and triacylglycerols isolated from them decreased. The mixture obtained after 8 hours of process using enzymatic preparation containing about 2% water was characterized by the highest antioxidant stability.

PIŚMIENICTWO

1. *Bockisch M.*: Fats and Oils Handbook, Am. Oil Chem. Soc. Press, Champaign, 1998: 121-173.
- 2. *Arnaud E., Relkin P., Pina M., Collignan A.*: Characterisation of chicken fat dry fractionation at the pilot scale, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2004- 106: 591-598. – 3. *Kijowski J.*: Wartość żywieniowa mięsa drobiowego, *Przemysł Spożywczy*, 2000- 3 (54): 10-11. – 4. *Kowalski B., Ratusz K., Kowalska D., Bekas W.*: Determination of the oxidative stability of vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat measurements, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2004- 106: 165-169. – 5. *Szukalska E., Drozdowski B.*: Metoda manostatyczna badania stabilności oksydacyjnej tłuszczów, *Przemysł Spożywczy*, 1993- 4: 108-110. – 6. *Kostecka M.*: Charakterystyka mieszaniny tłuszczu drobiowego z olejem rzepakowym przed i po przeestryfikowaniu enzymatycznym, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008- 5 (60): 257-272. – 7. PN-EN ISO 8420: 2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie zawartości związków polarnych. – 8. PN-ISO 6886: 1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania). – 9. PN-EN ISO 5508: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej. – 10. *Plątek T.*: Metoda określania stabilności oksydacyjnej olejów i tłuszczów metoda Rancimat, *Tłuszcze Jadalne*, 1995- 30 (1): 25-34.
11. *Ledóchowska E., Datta I.*: Optimization of enzymatic interesterification of fats to increase the content of triacylglycerols in the reaction product, *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1998- 7/48 (4): 683-690. – 12. *Malecka M.*: Składniki frakcji nietriacyloglicerolowej olejów roślinnych jako przeciwutleniacze, *Tłuszcze Jadalne*, 1995- 30(3): 123-130. – 13. *Ledóchowska E., Wilczyńska E.*: Comparison of the oxidative stability of chemically interesterified fats. *Feet/Lipid*, 1998- 100, 343-348.

Adres: 02-787 Warszawa, ul. Nowoursynowska 166.