

*Katarzyna Tarnowska, Małgorzata Kowalska<sup>1)</sup>, Eliza Gruczyńska,  
Magdalena Kostecka, Bolesław Kowalski*

## PARAMETRY ŻYWIENIOWE PRZEESTRYFIKOWANYCH MIESZANIN ŁOJU I JEGO FRAKCJI Z OLEJAMI ROŚLINNYMI

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

<sup>1)</sup> Katedra Chemii Wydziału Materiałoznawstwa i Wzornictwa Politechniki Radomskiej  
Kierownik: prof. ndzw. dr hab. *W.M. Sulek*

*Celem pracy było określenie wpływu reakcji przeestryfikowania mieszanin łoju wołowego oraz jego frakcji – oleiny z olejami roślinnymi na wybrane właściwości tych mieszanin. Przeestryfikowanie prowadzono chemicznie, w obecności metanolanu sodu, oraz enzymatycznie, stosując dwa preparaty: Novozym 435 i Lipozyme IM. W mieszaninach fizycznych i produktach ich przeestryfikowania oznaczano liczbę kwasową, zawartość frakcji polarnej, temperaturę mięknięcia, zawartość fazy stałej, a także określono skład i rozkład (sn-2 i sn-1,3) kwasów tłuszczowych.*

Hasła kluczowe: łów wołowy, frakcje łoju wołowego, przeestryfikowanie chemiczne, przeestryfikowanie enzymatyczne, olej roślinny.

Key words: beef tallow, beef tallow fractions, chemical interesterification, enzymatic interesterification, vegetable oil.

Produkcja łoju wołowego w Polsce wynosi około 0,15 mln ton, a jego wykorzystanie w przemyśle spożywczym jest nieznaczące. Podniesienie wartości żywienia łoju można osiągnąć w procesie frakcjonowania (1), a także przeestryfikowania z olejami roślinnymi (2). W zależności od użytego katalizatora wyróżnia się dwa typy przeestryfikowania: chemiczne i enzymatyczne.

Celem pracy było zbadanie zmian właściwości fizycznych i chemicznych mieszanin łoju wołowego i jego frakcji – oleiny z olejami roślinnymi o składzie 1:1 (m/m) w wyniku przeestryfikowań: chemicznego i enzymatycznego.

### MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były mieszaniny łoju wołowego z olejem rzepakowym oraz oleiny z olejem słonecznikowym i sojowym. Mieszaniny przeestryfikowywano chemicznie stosując metanolan sodu oraz enzymatycznie w obecności preparatu Lipozyme IM (Novozymes – Dania), zawierającego lipazę z *Rhizomucor miehei* specyficzną w stosunku do wiązań estrowych w pozycji sn-1,3 cząsteczek triacylogliceroli oraz preparatu Novozym (Novozymes – Dania) z lipazą *Candida antarctica*

niespecyficzną względem wiązań estrowych w triacyloglicerolach. Zawartość wody w preparacie Lipozyme IM wynosiła 4% względem masy preparatu, a w preparacie Novozym 435 2%.

### Łój – bielenie, frakcjonowanie i przeestryfikowanie

Surowy łój wołowy poddawano procesowi bielenia. Tłuszcz ogrzewano z adsorbentem (2% ziemi bielącej w stosunku do masy łożu) w 80°C przez godzinę.

Łój wołowy mieszano z acetonem i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez około 30–45 minut. Po odstaniu odsączało krysztalki stearyny, a z przesączu oddestylowywano aceton uzyskując oleinę.

Warunki procesu przeestryfikowania (temperatura, czas, rodzaj i dozowanie katalizatora) przedstawiono w tabeli I.

Tabela I. Zakres badań

Table I. The range of research

Rodzaj przeestryfikowania	Skład mieszaniny	Warunki reakcji	
		Rodzaj/ilość katalizatora (%) <sup>a</sup>	Temperatura i czas przeestryfikowania (°C/h)
Chemiczne	T:RSO (1:1)	CH <sub>3</sub> ONa/0,6	90/1,5
	O:SFO (1:1)		90/2
	O:SBO (1:1)		
Enzymatyczne	T:RSO (1:1)	Lipozyme/8	60/8
	O:SFO (1:1)		
	O:SBO (1:1)		
Enzymatyczne	T:RSO (1:1)	Novozym/8	80/4
	O:SFO (1:1)		
	O:SBO (1:1)		

<sup>a</sup> – ilość katalizatora (%) względem masy tłuszczu

T – łój wołowy; O – oleina; SFO – olej słonecznikowy; SBO – olej sojowy

W mieszaninach przed i po przeestryfikowaniu oznaczano liczbę kwasową metodą miareczkową (3) oraz zawartość frakcji polarnej metodą chromatografii kolumnowej (4). We frakcjach triacylogliceroli wyizolowanych z mieszanin fizycznych i produktów ich przeestryfikowania oznaczano temperaturę mięknięcia metodą kapilary otwartej (3) oraz zawartość fazy stałej metodą pulsacyjnego jądrowego rezonansu magnetycznego (3). Określano również skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej (GLC) (4) oraz ich rozmieszczenie w pozycjach *sn*-2 i *sn*-1,3 triacylogliceroli metodą *Brockerhoffa* (5).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Głównym produktem reakcji przeestryfikowania jest frakcja triacylogliceroli (TAG). Po przeestryfikowaniu pojawiają się również pewne ilości wolnych kwasów

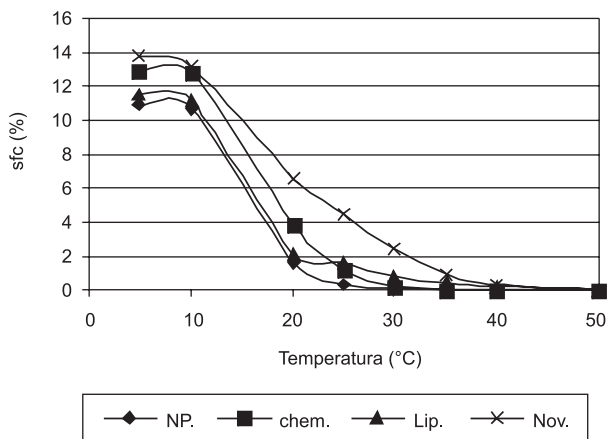
tłuszczowych (WKT), diacylogliceroli (DAG) i monoacylogliceroli (MAG), stanowiących frakcję polarną (FP). Przeestryfikowanie spowodowało wzrost zawartości FP (tab. II) we wszystkich badanych układach. W mieszaninie zawierającej łoż wołowy największy udział tej niepożądanego frakcji stwierdzono w produkcie przeestryfikowania chemicznego. W przypadku mieszanin oleiny z olejami najmniej frakcji TAG zawierały tłuszcze modyfikowane w obecności preparatu Lipozyme.

Tab e l a II. Zawartości wolnych kwasów tłuszczowych (WKT), frakcji niepełnych acylogliceroli (DAG+MAG), triacylogliceroli (TAG) oraz temperatura mięknienia (SMP) mieszanin przed (NP) i po przeestryfikowaniu

Tab l e II. Free fatty acids, mono- and diacylglycerol, triacylglycerol contents and slip melting points for initial mixtures and interesterification products

Oznaczenia	T:RSO				O:SFO				O:SBO			
	NP	chem.	Lip.	Nov.	NP	chem.	Lip.	Nov.	NP	chem.	Lip.	Nov.
WKT (%)	0,4	1,9	2,8	1,2	0,5	2,0	5,3	2,6	0,6	2,6	3,5	2,6
DAG+MAG (%)	1,8	7,5	1,3	2,4	2,0	9,8	11,8	8,2	2,1	5,8	7,0	7,0
TAG (%)	97,8	90,6	95,9	96,5	97,5	88,2	82,9	89,2	97,3	91,6	89,5	90,4
SMP (°C)	34,4	23,2	25,0	20,1	9,9	17,2	12,1	32,1	14,6	26,1	19,0	32,0

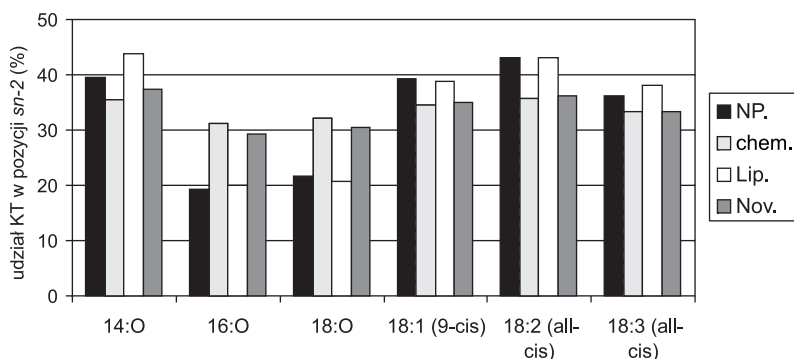
Jednym z parametrów określających przydatność użytkową tłuszczu jest jego konsystencja. Najbardziej rozpowszechnionym wskaźnikiem konsystencji tłuszczów jest temperatura mięknienia (SMP). Zaobserwowano obniżenie (w odniesieniu do mieszaniny fizycznej) temperatury mięknienia tłuszczów uzyskanych w wyniku przeestryfikowania mieszaniny łożu wołowego z olejem rzepakowym (tab. II). Największe obniżenie temperatury mięknienia sięgające ponad 14°C uzyskano podczas przeestryfikowania prowadzonego w obecności lipazy niespecyficycznej (Novozym). Odmierna sytuacja wystąpiła podczas modyfikacji mieszanin zawierających oleinę (tab. II). W wyniku przeestryfikowania temperatura mięknienia produktów wzrosła i nastąpiło utwardzenie tłuszczu – największe po reakcji katalizowanej lipazą z preparatu Novozym. Podobne zależności zaobserwowano podczas modyfikacji oleiny z olejem rzepakowym (6).



Ryc. 1. Zawartość fazy stałej w funkcji temperatury w TAG przed (NP) i po przeestryfikowaniu mieszaniny O:SFO.

Fig. 1. The solid fat content versus temperature for initial O:SFO mixture (NP) and TAG isolated after interesterification.

Innym wskaźnikiem konsystencji tłuszczu jest zawartość fazy stałej (sfc) w funkcji temperatury. Wpływ reakcji przeestryfikowania na sfc badanych tłuszczów zaprezentowano na przykładzie mieszaniny oleiny z olejem słonecznikowym (ryc. 1). Tłuszcze przeestryfikowane charakteryzowały się wyższą zawartością fazy stałej w porównaniu z mieszaniną wyjściową. Podobną tendencję twardnienia przeestryfikowanych mieszanin oleiny z różnymi olejami roślinnymi zaobserwowano także w innych badaniach (6, 7). Największy wzrost sfc sięgający 5% (w 20°C) uzyskano w produkcie reakcji przebiegającej z udziałem preparatu Novozym. Natomiast przeestryfikowanie mieszanin zawierających łój wołowy prowadzi do obniżania zawartości fazy stałej (8).



Ryc. 2. Udział procentowy wybranych kwasów tłuszczowych (KT) w pozycji *sn*-2 TAG mieszaniny O:SBO przed (NP) i po przeestryfikowaniu.

Fig. 2. Percentage of a given fatty acid in *sn*-2 position for TAG of a mixture O:SBO before (NP) and after interesterification.

Właściwości chemiczne, fizyczne i funkcjonalne tłuszczów zależą od składu kwasów tłuszczowych, ale też od ich rozmieszczenia w cząsteczkach triacylogliceroli (9). W pracy określono strukturę matrycy triacyloglicerolowych wyodrębnionych z mieszanin fizycznych i produktów przeestryfikowania. Na rycinie 2 przedstawiono wyniki dla wybranego układu O:SBO. W wyniku przeestryfikowania chemicznego uzyskano produkty o statystycznym rozkładzie kwasów tłuszczowych w cząsteczkach TAG (ryc. 2). Podobnie jak metanolan sodu, lipaza w preparacie Novozym 435 jest katalizatorem wykazującym pozycyjną niespecyficzność. Podczas reakcji katalizowanych tym preparatem następowało przegrupowanie acyli kwasowych dające zbliżoną do statystycznej dystrybucję kwasów tłuszczowych we wszystkich pozycjach TAG. Rozkład kwasów tłuszczowych w mieszaninie przeestryfikowanej w obecności lipazy w Lipozyme potwierdza *sn*-1,3 specyficzność tego enzymu. Pewne zmiany składu kwasów tłuszczowych w pozycji *sn*-2 TAG tłuszczów po przeestryfikowaniu mogły być spowodowane migracją acyli (10).

## WNIOSKI

1. Przeestryfikowanie spowodowało wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji polarnej w badanych mieszaninach.

2. W porównaniu z mieszaninami wyjściowymi przeestryfikowanie spowodowało obniżenie temperatury mięknięcia i zmniejszenie zawartości fazy stałej w układzie zawierającym łój wołowy, natomiast w układzie z oleiną przeestryfikowanie spowodowało wzrost obu wymienionych parametrów.

3. Produkty przeestryfikowania katalizowanego metanolanem sodu charakteryzowały się statystycznym rozkładem kwasów tłuszczowych w cząsteczkach TAG, modyfikowane w obecności preparatu Novozym 435 były bliskie statystycznemu rozmieszczeniu kwasów tłuszczowych w cząsteczkach TAG, zaś produkty uzyskane w drodze modyfikacji prowadzonej w obecności preparatu Lipozyme IM powstały w wyniku przegrupowania kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 TAG.

K. Tarnowska, M. Kowalska, E. Gruczyńska, M. Kostecka, B. Kowalski

#### NUTRITIONAL PARAMETERS OF INTERESTERIFIED BLENDS OF TALLOW AND ITS FRACTIONS WITH VEGETABLE OILS

##### Summary

The purpose of this study was to determine the impact of interesterification reactions performed using blends of beef tallow and its olein with vegetable oils on some their properties. The fats were interesterified both chemically and enzymatically. As catalysts sodium methoxide and two preparations: Novozym 435 and Lipozyme IM were used. 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, additionally, the fatty acid composition and their distribution among the *sn*-1,3 and *sn*-2 positions.

##### PIŚMIENNICTWO

1. *Bhattacharyya S., Bhattacharyya D.K., De B.K.*: Modification of tallow fraction in the preparation of edible fat products. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000; 102: 323-328. – 2. *Rozenaal A.*: Interesterification of oils and fats. *INFORM*, 1992; 3(11): 1232-1237. – 3. PN-ISO 660: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości. i nr 6321: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie punktu topnienia w kapilarze otwartej (punkt płynięcia). i nr 8292: 1999. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości fazy stałej. Metoda pulsacyjnego magnetycznego rezonansu jądrowego. – 4. PN-EN ISO 8420: 1999. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych. i nr 5509: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej. – 5. *Brockerhoff H.*: A stereospecific analysis of triglycerides. *J. Lipid Res.*, 1965; 6: 10-15. – 6. *Kowalska M., Bryś J., Żbikowska A., Kowalski B.*: Przeestryfikowanie mieszanin frakcji łożu wołowego i oleju rzepakowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*. 2005; 2(43) Supl.: 97-112. – 7. *Kowalska M., Kowalski B., Bekas W., Stepniak S.*: Modification of beef tallow stearin and olein by chemical and enzymatic interesterification with soybean oil. *J. Food Technol.*, 2005; 3(2): 247-254. – 8. *Kowalski B., Tarnowska K., Gruczyńska E., Bekas W.*: Chemical and enzymatic interesterification of beef tallow and rapeseed oil equal-weight blend. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2004; 106: 655-664. – 9. *Drozdowski B.*: Lipidy w: *Chemia żywności*. Red. Sikorski Z.E., 2000; WNT, Warszawa. – 10. *Chang H., Xu X., Mu H., Nisson J. Adler-Nissen J., Hoy C.E.*: Lipozyme IM – catalyzed interesterification for the production of margarine fats in 1 kg scale stirred tank reactor. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000; 102: 411-418.

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