

MAŁGORZATA KOWALSKA, JOANNA BRYŚ, ANNA ŻBIKOWSKA,
BOLESŁAW KOWALSKI

PRZEESTRYFIKOWANIE MIESZANIN FRAKCJI ŁOJU WOŁOWEGO I OLEJU RZEPAKOWEGO

Streszczenie

Łój wołowy jest produktem ubocznym przemysłu mięsnego. Jest on wykorzystywany w wielu dziedzinach, jednak w przemyśle spożywczym ze względu na swoje właściwości fizyczne ma ograniczone zastosowanie. Potencjalną możliwością wykorzystania łożu wołowego jest jego frakcjonowanie i przeestryfikowanie.

Celem pracy było określenie wpływu reakcji przeestryfikowania chemicznego oraz enzymatycznego mieszanin frakcji łożu wołowego i oleju rzepakowego o składzie 3:2 na wybrane właściwości tych mieszanin. Przeestryfikowanie w cząsteczkach triacylogliceroli prowadzono chemicznie, w obecności metanolanu sodu, oraz enzymatycznie, stosując dwa preparaty: Novozym 435 (preparat niespecyficzny w stosunku do pozycji wiązań estrowych) i Lipozyme IM (preparat specyficzny w stosunku do wiązań estrowych w pozycji *sn*-1,3). W mieszaninach fizycznych i produktach ich przeestryfikowania oznaczono: temperaturę mięknięcia, zawartość fazy stałej, liczbę kwasową, zawartość składników polarnych, a także określono skład i rozkład (*sn*-1,3 i *sn*-2) kwasów tłuszczowych.

Stwierdzono, że po procesie przeestryfikowania takie parametry, jak liczba kwasowa i zawartość składników polarnych wzrosły. Natomiast temperatura mięknięcia i zawartość fazy stałej w mieszaninach zawierających stearynę i olej rzepakowy zmniejszyły się, a w mieszaninach oleiny i oleju rzepakowego wzrosły. Skład kwasów tłuszczowych pozostał niezmienny, natomiast zaobserwowano zmiany w rozkładzie kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn* - 1,2,3 po przeestryfikowaniu chemicznym i katalizowanym preparatem Novozym 435. Skład kwasów tłuszczowych w pozycji *sn*-2 po przeestryfikowaniu katalizowanym preparatem Lipozyme IM pozostał niezmienny.

Słowa kluczowe: frakcjonowanie, przeestryfikowanie, łój wołowy, olej rzepakowy, oleina, stearyna

Wprowadzenie

Produkcja łożu wołowego w Polsce wynosi około 120 tys. ton, a jego wykorzystanie w przemyśle spożywczym jest znikome. Łój wołowy jest źródłem nasyconych kwasów tłuszczowych: palmitynowego i stearynowego. Charakteryzuje się

Dr inż. M. Kowalska, Wydz. Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia, Politechnika Radomska, ul. B. Chrobrego 31, 26-600 Radom, mgr inż. J. Bryś, dr inż. A. Żbikowska, dr hab. B. Kowalski, prof. SGGW, Wydz. Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

składem triacylogliceroli, które nadają mu takie właściwości, jak np: wysoka temperatura topnienia, wysoka stabilność oksydacyjna. W przemyśle spożywczym łój może być wykorzystywany jako składnik tłuszczów smażalniczych czy piekarskich, nadając ciastu odpowiednią kruchość [1]. Poszerzeniem wykorzystania łożu wołowego w celach spożywczych może być m.in. jego frakcjonowanie (stearyna i oleina) [3, 7, 13, 20], a także przeestryfikowanie z olejami roślinnymi [9, 14-18, 26-27].

Każda z technik oferuje określone korzyści, jednak przeestryfikowanie stwarza największe możliwości w uzyskaniu z góry założonej struktury lipidów [8, 9]. Metoda ta nie powoduje bowiem zmian w budowie kwasów tłuszczowych i dzięki temu cenne biologicznie, aktywne kwasy tłuszczowe pozostają nienaruszone [28]. Wśród najważniejszych zastosowań przeestryfikowania należy wymienić otrzymywanie tłuszczów plastycznych niezawierających izomerów trans (w przeciwieństwie do uwodornienia), otrzymywanie niedrogich substytutów tłuszczów cukierniczych, jak również otrzymywanie emulgatorów żywności.

Przeestryfikowanie stwarza możliwości uzyskania tłuszczów nie tylko o specyficznym składzie kwasów tłuszczowych, ale również o specyficznym ich rozmieszczeniu wewnątrz cząsteczek triacylogliceroli [1]. Reakcja ta pozwala zatem na otrzymanie tłuszczów o wcześniej zaprogramowanych właściwościach fizycznych i chemicznych [9].

Celem pracy było określenie wpływu reakcji przeestryfikowania chemicznego (prowadzonego w obecności metanolanu sodu) i enzymatycznego (prowadzonego w obecności preparatu Lipozyme IM lub preparatu Novozym 435) mieszanin frakcji łożu wołowego i oleju rzepakowego o składzie 3:2 na wybrane właściwości tych mieszanin.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowiły mieszaniny frakcji łożu wołowego (stearyny i oleiny) oraz oleju rzepakowego.

Łój wołowy – surowiec do otrzymywania stearyny i oleiny pochodził z uboju gospodarczego z okolic Radomia. Charakteryzował się on liczbą kwasową w granicach od 0,5 do 1 mg KOH/g. Zwracano szczególną uwagę na wartość początkową liczby kwasowej, ponieważ kolejnym procesem, któremu poddawany był łój, był proces bielenia.

Olej rzepakowy pochodził z Warszawskich Zakładów Tłuszczowych.

Katalizatory użyte w reakcji przeestryfikowania to:

- metanolan sodu (firmy Merck – Niemcy),
- Lipozyme IM [11] – preparat enzymatyczny (firmy Novozymes – Dania). Jest to preparat zawierający enzym lipolityczny otrzymywany z *Mucor miehei*. Enzym ten

jest lipazą specyficzną w stosunku do wiązań estrowych w pozycji *sn*-1,3 cząsteczek triacylogliceroli,

- Novozym 435 [12] – preparat enzymatyczny firmy Novozymes – Dania. Jest to preparat zawierający enzym lipolityczny otrzymywany ze szczepu grzybów *Candida antarctica* tzn. lipazę niespecyficzną względem wiązań estrowych w triacyloglicerolach.

Zawartość wody w preparacie Lipozyme IM podczas przeestryfikowania wynosiła 4 i 10%, a w preparacie Novozym 435 2 i 10%.

Pierwszym procesem, któremu został poddany surowy łój wołowy, był proces bielenia. Łój wołowy ogrzewano do temp. 80°C, a następnie dodawano ziemię bielącą w ilości 2%, w stosunku do masy wybielanego łożu. Wybielanie wykonywano w ciągu 1 h, ogrzewając w 80°C mieszaninę tłuszczu z adsorbentem. Po zakończeniu procesu użytą ziemię bielącą oddzielano od łożu, stosując filtrację na gorąco.

Fracjonowanie

Kolejnym etapem był proces frakcjonowania. Łój wołowy mieszano z acetonem w stosunku 1 : 6. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez około 30–45 min, a następnie pozostawiano na noc. Następnego dnia odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem kryształki stearyny i pozostawiano je na 1–2 dni, aby aceton ostatecznie wyparował. Po odsączeniu stearyny z przesączu oddestylowywano aceton uzyskując frakcję niskotopliwą (oleinę). Wydajność tak przeprowadzonego procesu krystalizacji wynosiła: stearyna: ~20%, oleina: ~80%. Temp. mięknięcia stearyny wynosiła ~55°C, oleiny ~25°C.

W badaniach użyto mieszanin sporządzonych z frakcji łożu wołowego – stearyny (S), bądź oleiny (O) i oleju rzepakowego (RSO) o składzie 3:2 (m/m).

Przeestryfikowanie chemiczne

W procesie przeestryfikowania chemicznego stosowano metanolan sodu. Ilość katalizatora dodawanego do układu reakcyjnego wynosiła 0,6% w stosunku do masy tłuszczu. Reakcje przeestryfikowania prowadzono w temp. 90°C. Czas trwania reakcji wynosił 2 h.

Przeestryfikowanie enzymatyczne

W procesie przeestryfikowania enzymatycznego zawartość katalizatora wynosiła 8% w stosunku do masy tłuszczu. Czas trwania procesu katalizowanego preparatem Novozym 435 wynosił 4 h, a temp. 80°C. Podczas przeestryfikowania katalizowanego preparatem Lipozyme IM czas reakcji wynosił 8 h, a temp. 60°C. Jeżeli programowana w układzie reakcyjnym ilość wody miała wynosić 10%, wtedy równoległe z dodatkiem

katalizatora następowało dodawanie odpowiedniej ilości wody destylowanej. Reakcje przerywano przez odfiltrowanie enzymu od przeestryfikowanego tłuszczu.

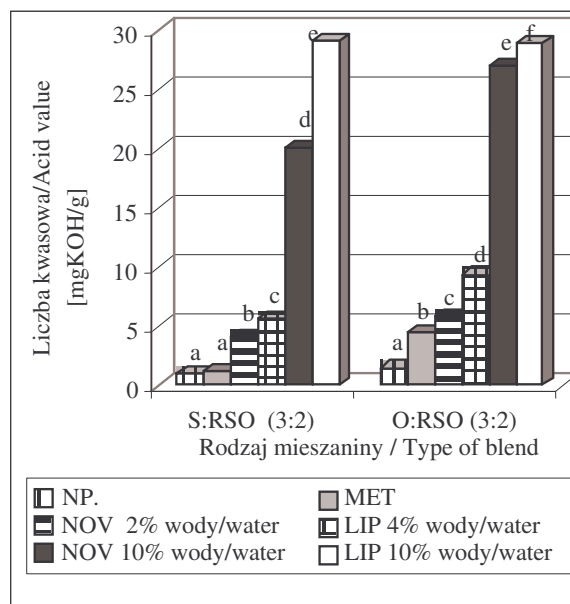
Metody badań

W mieszaninach fizycznych oraz w tłuszczach będących produktami reakcji przeestryfikowania oznaczano liczbę kwasową wg Polskiej Normy [22], sumę zawartości frakcji niepełnych acylogliceroli (MAG, DAG) i wolnych kwasów tłuszczowych, czyli frakcję polarną oraz udział triacylogliceroli (TAG) techniką chromatografii kolumnowej [21], a także punkt topnienia – metodą kapilary otwartej [23] i zawartość fazy stałej metodą magnetycznego pulsacyjnego rezonansu jądrowego [24]. Oznaczano także skład [25] i rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 triacylogliceroli. Strukturę triacylogliceroli określano na podstawie informacji literaturowych [2, 4-6]. Metoda polega na selektywnej enzymatycznej hydrolizie triacylogliceroli.

Wyniki opracowano statystycznie przy użyciu programu komputerowego Statgraphics plus 4.1. Ocenę istotności różnic pomiędzy średnimi wykonano stosując test Tukey'a HSD, przy $p < 0,05$ gdzie $n = 3$.

Wyniki i dyskusja

W wyniku przeestryfikowania zarówno chemicznego, jak i enzymatycznego stwierdzono wzrost liczby kwasowej produktów w stosunku do mieszanin fizycznych. O podobnych spostrzeżeniach informuje Ledóchowska [17, 18]. W procesie przeestryfikowania tłuszczów zachodzą jednocześnie dwie reakcje: częściowa hydroliza triacylogliceroli i ponowna reestryfikacja niepełnych acylogliceroli. Na rys. 1. przedstawiono wartości liczby kwasowej przed i po przeestryfikowaniu mieszanin (S:RSO, 3:2) i (O:RSO, 3:2). Po przeestryfikowaniu chemicznym wzrost liczb kwasowych jest najmniejszy i najbliższy liczbom kwasowym uzyskanym podczas przeestryfikowania enzymatycznego, prowadzonego w obecności preparatu Novozym 435, zawierającego 2% wody. Zaobserwowano również większą liczbę kwasową mieszanin przeestryfikowanych z użyciem preparatu Lipozyme IM. Większe liczby kwasowe uzyskane podczas przeestryfikowania badanych mieszanin przy użyciu preparatu Lipozyme IM niż przy użyciu preparatu Novozym 435 wynikają także z ilości wody zawartej w preparatach, odpowiednio 4 i 2%. Stwierdzono także, że liczby kwasowe mieszaniny S:RSO niemodyfikowanej i mieszaniny przeestryfikowanej w obecności metanolanu nie różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0,05$.



S : RSO i O : RSO - NIR/LSD = 0,27

Rys. 1. Liczba kwasowa mieszanin S : RSO (3:2) i O : RSO (3:2) przed oraz po przeestryfikowaniu chemicznym i enzymatycznym, [mg KOH/g].

Fig. 1. Acid value [in mg KOH/g] of mixtures S : RSO (3:2) and O : RSO (3:2) before and after the chemical and enzymatic interesterification.

Objaśnienia: / Explanatory notes:

NP. – mieszanina fizyczna / physical mixture;

MET – przeestryfikowanie chemiczne / chemical interesterification;

NOV 2% wody – przeestryfikowanie katalizowane preparatem Novozym 435 zawierającym 2% wody w preparacie / interesterification catalyzed by a Novozym 435 preparation containing 2% water in the preparation

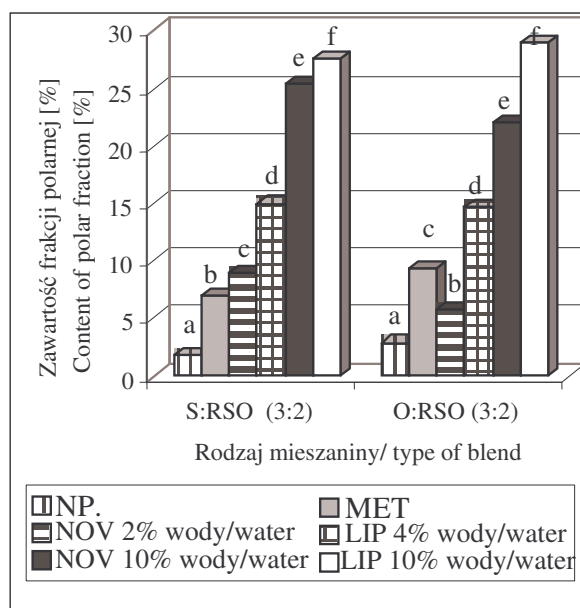
NOV 10% wody – przeestryfikowanie katalizowane preparatem Novozym 435 zawierającym 10% wody w preparacie / interesterification catalyzed by a Novozym 435 preparation containing 10% water in the preparation

LIP 4% wody – przeestryfikowanie katalizowane preparatem Lipozyme IM zawierającym 4% wody w preparacie / interesterification catalyzed by a Lipozyme IM preparation containing 4% water in the preparation

LIP 10% wody – przeestryfikowanie katalizowane preparatem Lipozyme IM zawierającym 10% wody w preparacie / interesterification catalyzed by a Lipozyme IM preparation containing 10% water in the preparation

Znacznie większą liczbą kwasową charakteryzowały się mieszaniny otrzymane w reakcjach katalizowanych preparatami enzymatycznymi o 10-procentowej zawartości wody w preparacie. Wartości te kilkakrotnie przewyższają liczbę kwasową mieszaniny fizycznej.

Przeestryfikowanie spowodowało pojawienie się, obok wolnych kwasów tłuszczowych i triacylogliceroli, dodatkowych produktów: monoacylogliceroli i diacylogliceroli [15] tworzących tzw. frakcje polarne (rys. 2). Największy wzrost zawartości frakcji polarnej otrzymano po procesie przeestryfikowania w obecności preparatu Lipozyme IM (jeśli nie bierze się pod uwagę przeestryfikowań prowadzonych w obecności uwodnionych preparatów enzymatycznych).



S : RSO - NIR/LSD = 0,51

O : RSO - NIR/LSD = 0,41

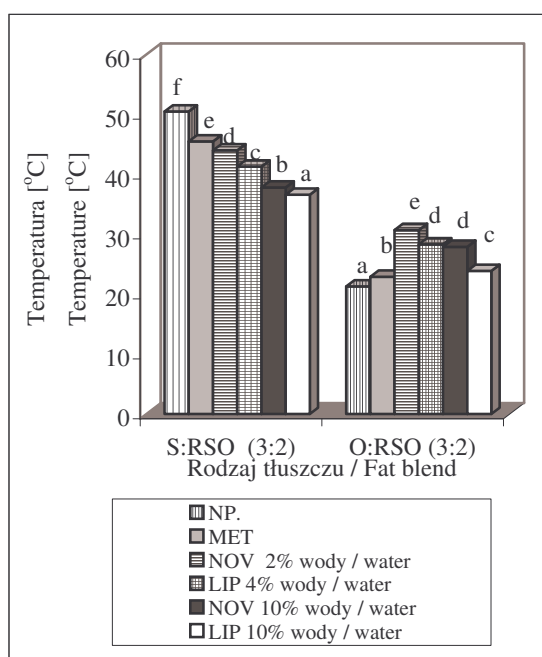
Rys. 2. Zawartość składników polarnych mieszanin S:RSO (3:2) i O:RSO (3:2) przed oraz po przeestryfikowaniu chemicznym i enzymatycznym.

Fig. 2. The content of a polar fraction in the mixtures S:RSO (3:2) and O:RSO (3:2) before and after the chemical and enzymatic interesterification.

Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes are the same as in Fig 1.

Zawartość (MAG, DAG, WKT) mieszanki oleiny i oleju rzepakowego wzrosła z 2,9 do 14,7%, natomiast stearyny i oleju rzepakowego z 1,8 do 15%. Najwięcej frakcji nie triacyloglicerolowej zawierały tłuszcze przeestryfikowane w obecności katalizatorów enzymatycznych o zawartości wody 10% w preparacie. Zawartość frakcji polarnej wyniosła ponad 20% w obu mieszaninach podczas przeestryfikowania z preparatem Novozym 435. W wyniku przeestryfikowania katalizowanego preparatem Lipozyme IM wartości frakcji polarnej sięgały około 28%.

Zaobserwowano obniżenie (w odniesieniu do mieszaniny fizycznej) temperatury mięknięcia oraz zawartości fazy stałej wszystkich tłuszczów uzyskanych po przeestryfikowaniu, a zawierających w swoim składzie stearynę [19, 28]. Analizując rodzaj katalizatora należy stwierdzić, że najbardziej zmieniła się konsystencja mieszaniny po reakcji przeestryfikowania w obecności preparatu Lipozyme IM zawierającego 10% wody w preparacie, natomiast najmniejszy efekt modyfikacji uzyskano stosując pozytywnie niespecyficzny preparat enzymatyczny – Novozym 435 jako katalizator przy 2-procentowej zawartości wody w preparacie oraz metanolan sodu (rys. 3 i 4).



S : RSO - NIR/LSD = 0,85;

O : RSO - NIR/LSD = 0,84

Rys. 3. Temperatura mięknięcia mieszanin S:RSO (3:2) i O:RSO (3:2) przed oraz po przeestryfikowaniu chemicznym i enzymatycznym

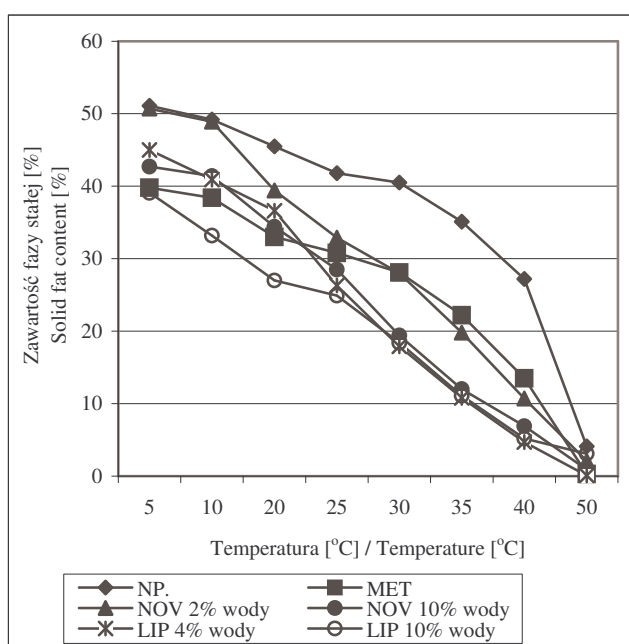
Fig. 3. Slip melting point of mixtures S:RSO (3:2) and O:RSO (3:2) before and after the chemical and enzymatic interesterification

Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes are the same as in Fig 1.

Odmianowa sytuacja wystąpiła podczas modyfikacji mieszaniny zawierających oleinę (rys. 3 i 5) [3]. Temperatura podczas przeestryfikowania wrosła średnio od 1,6 do 10°C i nastąpiło utwardzenie tłuszczu [13]. Analiza statystyczna wykazała, że wartości temperatury mięknięcia mieszaniny O:RSO przeestryfikowanej w obecności preparatu Novozym 435 przy zawartości 10% wody w preparacie i w obecności

preparatu Lipozyme IM przy zawartości 4% wody, nie różnią się znacząco statystycznie (rys. 3).

Zakres wzrostu zawartości fazy stałej, po procesie przeestryfikowania chemicznego oraz enzymatycznego mieszaniny oleiny i oleju rzepakowego, w stosunku do mieszaniny fizycznej, we wszystkich rodzajach tłuszczów wyniósł od 2 do 12%, uwzględniając początkową temperaturę pomiaru (5–30°C). W wyższej temperaturze wartości SFC wynosiły zero lub były bliskie tej wartości. Jest to związane z rodzajem i ilością występujących kwasów tłuszczowych, które determinują fizyczne właściwości tłuszczu [3].



Rys. 4. Zawartość fazy stałej mieszaniny stearyny i oleju rzepakowego (3:2) przed oraz po przeestryfikowaniu chemicznym i enzymatycznym.

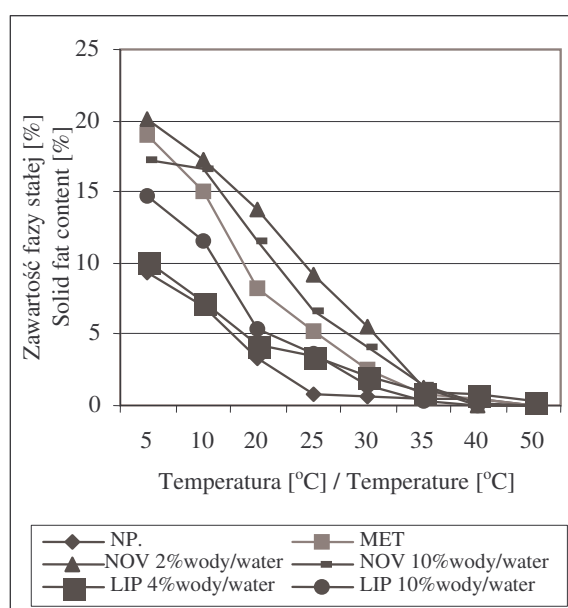
Fig. 4. The solid fat content in the mixture consisting of stearin and rapeseed oil (in proportion 3:2) before and after the chemical and enzymatic interesterification.

Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes are the same as in Fig 1.

Uwzględniając rodzaj katalizatora reakcji stwierdzono, że największe zawartości fazy stałej w funkcji temperatury otrzymano po przeestryfikowaniu enzymatycznym w obecności preparatu Novozym 435 przy zawartości wody 2% w preparacie, natomiast najmniejsze zmiany otrzymano po wprowadzeniu preparatu Lipozyme IM (4% wody w preparacie).

W pracy określono również strukturę triacylogliceroli (TAG). Analizom poddano matryce triacyloglicerolowe, wyodrębnione z mieszanin fizycznych i produktów przeestryfikowania. Opracowane wyniki zamieszczono w tab. 1–8.

Wyniki uzyskane w oznaczeniach rozmieszczenia kwasów tłuszczowych pomiędzy pozycje w triacyloglicerolach, dotyczące przeestryfikowania chemicznego, dowodzą, że metanolan sodu wykazywał aktywność katalityczną względem wiązań estrowych we wszystkich trzech pozycjach triacylogliceroli [16, 17]. W wyniku tego uzyskano produkt zrandomizowany (tab. 2 i 6). Novozym 435 wykazywał tendencję do randomizacji względem wiązań estrowych triacylogliceroli (tab. 3 i 7). Przeestryfikowanie katalizowane preparatem Lipozyme IM zachodziło w obrębie pozycji *sn* – 1,3 triacylogliceroli (tab. 4 i 8).



Rys. 5. Zawartość fazy stałej mieszaniny oleiny i oleju rzepakowego (3:2) przed oraz po przeestryfikowaniu chemicznym i enzymatycznym.

Fig. 5. The solid fat content in a mixture consisting of olein and rapeseed oil (in proportion 3:2) before and after the chemical and enzymatic interesterification.

Objaśnienia jak na rys. 1. / Explanatory notes are the same as in Fig 1.

Tabela 1

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny O : RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 przed przeestryfikowaniem.

The composition of fatty acids in the *sn*-1,3 and *sn*-2 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from O:RSO (3:2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position prior to the interesterification.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution [%] in the <i>sn</i> -2 position
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	1,8	2,3	1,6	42,6
16:0	17,6	13,1	19,9	24,8
16:1 cis 9	1,5	1,5	1,6	35,6
17:0	1,0	0,5	1,3	16,7
18:0	12,4	8,6	14,3	23,1
18:1 trans 9	1,4	0,7	1,8	16,7
18:1 cis 9	43,8	44,9	43,3	34,2
18:2 all cis	8,5	13,7	5,9	53,7
18:3 all cis	4,0	7,1	2,5	59,2
20:1	0,9	0,3	1,2	11,1
22:1	0,3	0,1	0,4	11,1

Tabela 2

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny O : RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 po przeestryfikowaniu chemicznym.

The composition of fatty acids in the *sn*-2 and *sn*-1,3 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from a blend O:RSO (3:2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position after the chemical interesterification performed.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution [%] in the <i>sn</i> -2 position
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	1,8	1,9	1,8	35,2
16:0	17,6	17,3	17,8	32,8
16:1 cis 9	1,5	1,5	1,5	33,3
17:0	1,0	0,9	1,1	30,0
18:0	12,4	12,3	12,5	33,1
18:1 trans 9	1,4	1,2	1,5	28,6

c.d. Tab. 2

18:1 cis 9	43,8	43,8	43,8	33,3
18:2 all cis	8,5	8,9	8,3	34,9
18:3 all cis	4,0	4,2	3,9	35,0
20:1	0,9	0,7	0,9	25,9
22:1	0,3	0,3	0,3	33,3

Tabela 3

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny O : RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 po przeestryfikowaniu enzymatycznym prowadzonym w obecności preparatu Novozym 435, zawierającego 2% wody w preparacie.

The composition of fatty acids in the *sn*-1,3 and *sn*-2 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from a blend O:RSO (3-2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position after the enzymatic interesterification performed with a Novozym 435 preparation (containing 2% water).

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution [%] in the <i>sn</i> - 2 position
		<i>sn</i> -2 % in <i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3 % in <i>sn</i> -1,3	
14:0	1,8	2,0	1,7	37,0
16:0	17,6	16,5	18,2	31,3
16:1 cis 9	1,5	1,5	1,5	33,3
17:0	1,0	0,8	1,1	26,7
18:0	12,4	11,5	12,9	30,9
18:1 trans 9	1,4	1,0	1,6	23,8
18:1 cis 9	43,8	44,4	43,5	33,8
18:2 all cis	8,5	9,2	8,2	36,1
18:3 all cis	4,0	4,5	3,8	37,5
20:1	0,9	0,6	1,1	22,2
22:1	0,3	0,2	0,4	22,2

Tabela 4

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny O : RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 po przeestryfikowaniu enzymatycznym prowadzonym w obecności preparatu Lipozyme IM, zawierającego 4% wody w preparacie.

The composition of fatty acids in the *sn*-1.3 and *sn*-2 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from a blend O:RSO (3-2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position after the enzymatic interesterification performed with a Lipozyme IM preparation (containing 4% water).

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution in the <i>sn</i> -2 position
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	1,8	2,1	1,7	38,9
16:0	17,6	13,3	19,8	25,2
16:1 cis 9	1,5	1,6	1,5	35,6
17:0	1,0	0,6	1,2	20,0
18:0	12,4	8,4	14,4	22,6
18:1 trans 9	1,4	0,8	1,7	19,0
18:1 cis 9	43,8	44,5	43,5	33,9
18:2 all cis	8,5	14,0	5,8	54,9
18:3 all cis	4,0	7,2	2,4	60,0
20:1	0,9	0,4	1,2	14,8
22:1	0,3	0,1	0,4	11,1

Tabela 5

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny S : RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 przed przeestryfikowaniem.

The composition of fatty acids in the *sn*-1.3 and *sn*-2 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from a blend S:RSO (3-2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position prior to the interesterification.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution in the <i>sn</i> -2 position
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	2,2	3,7	1,5	56,1
16:0	22,4	18,5	24,3	27,5
16:1 cis 9	0,8	0,7	0,8	29,2
17:0	1,5	1,2	1,7	26,7

c.d. Tab. 5

18:0	21,2	17,6	23,0	27,7
18:1 trans 9	1,1	0,5	1,4	15,2
18:1 cis 9	32,0	30,5	32,8	31,8
18:2 all cis	8,2	13,0	5,8	52,8
18:3 all cis	3,6	6,0	2,4	55,6
20:1	0,8	0,2	1,1	8,3
22:1	0,3	0,1	0,4	11,1

Tabela 6

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny S : RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 po przeestryfikowaniu chemicznym.

The composition of fatty acids in the *sn*-1.3 and *sn*-2 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from a blend S:RSO (3-2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position after the chemical interesterification.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution in the <i>sn</i> -2 position
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	2,2	2,5	2,1	37,8
16:0	22,4	22,4	22,4	33,3
16:1 cis 9	0,8	0,8	0,8	33,3
17:0	1,5	1,5	1,5	33,3
18:0	21,2	21,0	21,3	33,0
18:1 trans 9	1,1	1,0	1,2	30,3
18:1 cis 9	32,0	32,0	32,0	33,3
18:2 all cis	8,2	8,7	8,0	35,4
18:3 all cis	3,6	4,0	3,4	37,0
20:1	0,8	0,6	0,9	25,0
22:1	0,3	0,2	0,3	22,2

Tabela 7

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny S : RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 po przeestryfikowaniu enzymatycznym prowadzonym w obecności preparatu Novozym 435, zawierającego 2% wody w preparacie.

The composition of fatty acids in the *sn*-1,3 and *sn*-2 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from a blend S:RSO (3-2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position after enzymatic interesterification performed with a preparation Novozym 435 (containing 2% water).

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution in the <i>sn</i> -2 position
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	2,2	2,6	2,0	39,4
16:0	22,4	22,0	22,6	32,7
16:1 cis 9	0,8	0,8	0,8	33,3
17:0	1,5	1,4	1,6	31,1
18:0	21,2	17,9	22,9	28,1
18:1 trans 9	1,1	0,8	1,3	24,2
18:1 cis 9	32,0	32,0	32,0	33,3
18:2 all cis	8,2	9,3	7,7	37,8
18:3 all cis	3,6	4,3	3,3	39,8
20:1	0,8	0,5	1,0	20,8
22:1	0,3	0,2	0,3	22,2

Tabela 8

Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 TAG mieszaniny S:RSO (3:2) oraz udział procentowy poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 po przeestryfikowaniu enzymatycznym prowadzonym w obecności preparatu Lipozyme IM, zawierającego 4% wody w preparacie.

The composition of fatty acids in the *sn*-1,3 and *sn*-2 positions, in the TAG (triacylglycerols) obtained from a blend S:RSO (3-2), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position after enzymatic interesterification performed with a preparation Lipozyme IM (containing 4% water).

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] Total fatty acids in TAG [%]	Skład kw. tłuszcz. [%] w pozycjach Fatty acid distribution [%] in the position		Udział danego kwasu tłuszcz. w pozycji <i>sn</i> -2 [%] A given fatty acid distribution in the <i>sn</i> -2 position
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	2,2	3,5	1,6	53,0
16:0	22,4	18,6	24,3	27,7
16:1 cis 9	0,8	0,7	1,7	29,2

c.d. Tab. 8

17:0	1,5	1,3	3,2	28,9
18:0	21,2	17,4	23,1	27,4
18:1 trans 9	1,1	0,5	1,4	15,2
18:1 cis 9	32,0	30,3	32,9	31,6
18:2 all cis	8,2	12,8	5,9	52,0
18:3 all cis	3,6	5,8	2,5	53,7
20:1	0,8	0,3	1,1	12,5
22:1	0,3	0,1	0,4	11,1

Wnioski

1. W wyniku procesów przeestryfikowania mieszanin zawierających stearynę lub oleinę i olej rzepakowy 3 : 2 (m/m) zanotowano wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych oraz niepełnych acylogliceroli (MAG, DAG) w stosunku do ich zawartości w tłuszczach niepoddanych modyfikacji.
2. W porównaniu z mieszaninami wyjściowymi przeestryfikowanie spowodowało obniżenie temperatury mięknięcia i zmniejszenie zawartości fazy stałej w układzie zawierającym stearynę i olej rzepakowy, natomiast w układzie zawierającym oleinę i olej roślinny przeestryfikowanie spowodowało wzrost obu wymienionych parametrów.
3. Wyniki uzyskane w oznaczeniach rozmieszczenia kwasów tłuszczowych pomiędzy pozycje w triacyloglicerolach, dotyczące przeestryfikowania chemicznego, dowodzą, że produkty przeestryfikowania katalizowanego metanolanem sodu charakteryzowały się statystycznym rozkładem kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli, modyfikowane w obecności preparatu Novozym 435 były bliskie statystycznemu rozmieszczeniu kwasów tłuszczowych w cząsteczkach TAG, zaś produkty uzyskane w drodze modyfikacji enzymatycznej prowadzonej w obecności preparatu Lipozyme IM powstały w drodze przegrupowania kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 triacylogliceroli.
4. Uzyskane rezultaty upoważniają do stwierdzenia, że można zaprogramować właściwości fizyczne i chemiczne tłuszczów z udziałem łożu wołowego i oleju rzepakowego, dobierając odpowiednio parametry prowadzenia reakcji przeestryfikowania czyli temperaturę, czas trwania reakcji, skład mieszaniny fizycznej lub rodzaj katalizatora.

Literatura

- [1] Al-Rashood K. A., Abou-Shaaban R. R. A., Abdel-Moety E. M., Rauf A.: Compositional and thermal characterization of genuine and randomized lard: a comparative study. J. Am. Oil Chem. Soc., 1996, **73**, 303-309.

- [2] Angers P, Arul O.: A simple method for regiospecific analysis of triacylglycerols by gas chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1999, **76** (4), 481-484.
- [3] Bhattacharyya S., Bhattacharyya D. K., De B. K.: Modification of tallow fractions in the preparation of edible fat products. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, **102**, 323-328.
- [4] Boukhchina S., Gresti J., Kallel H., Bezard J.: Stereospecific analysis of TAG from sunflower seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, **80** (1), 5-8.
- [5] Brockerhoff H.: A stereospecific analysis of triglycerides. *J. Lipid Res.*, 1965, **6**, 10-15.
- [6] Drozdowski B.: Wpływ budowy glicerydów i występujących w nich kwasów tłuszczowych na mechanizm hydrolizy enzymatycznej. *Zesz. Nauk. Politechniki Gdańskiej. Chemia*, 1974, **25**, 3-86.
- [7] Grompone A.: Physicochemical properties of fractionated beef tallows. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1989, **66**, 253-255.
- [8] Gruczyńska E., Kowalska M., Tarnowska K., Kowalski B.: Właściwości przeestryfikowanych mieszanin olejów roślinnych i triacylogliceroli łoju wołowego. *Mat. IX Międzyn. Konf. Nauk., Kowno 2001*, s. 126-133.
- [9] Gruczyńska E., Maciaszek K.: Przeestryfikowanie jako metoda modyfikacji właściwości lipidów. *Żywność, Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **3** (24) Supl., 31-38.
- [10] Gunstone F.G.: *Lipid Science and Lipid Commerce*, ARKIVOC 2002, III 143-148, ISSN 1424-637, ARKAT, <http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2002>.
- [11] Informacja handlowa B 347c-GB 500, March 1997, Novo Nordisk A/S.
- [12] Informacja handlowa B 606c-GB 500, March 1997, HSV Novo Nordisk A/S.
- [13] Kowalska M., Gruczyńska E., Bekas W., Dziurosz J., Kowalski B.: Właściwości chemiczne i fizyczne przeestryfikowanych mieszanin oleiny łoju wołowego i olejów roślinnych, *Mat. XXXIII Sesji Nauk. KTiChŻ PAN. P-II-25, Lublin 2002*, s.177.
- [14] Ledóchowska E., Datta I.: Enzymatyczne i chemiczne przeestryfikowanie mieszaniny oleju rzepakowego i stearyny palmowej. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **30**, 169-183.
- [15] Ledóchowska E., Datta I.: Optimization of enzymatic inter-esterification of fats to increase the content of triacylglycerols in the reaction product. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1998, **7** (48), 683-691.
- [16] Ledóchowska E., Wilczyńska E.: Comparison of the oxidative stability of chemically and enzymatically interesterified fats. *Fett / Lipid*, 1998, **100**, 343-348.
- [17] Ledóchowska E.: Wybrane aspekty enzymatycznego przeestryfikowania triacylogliceroli. *Wyd. Nauk. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1999*, s. 1-81.
- [18] Ledóchowska E.: Zastosowanie enzymatycznego przeestryfikowania do modyfikacji tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **30** (2), 43-47.
- [19] Marangoni A. G., Rousseau D.: The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat systems. I–Melting and crystallization. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, **75**, 1265-1271.
- [20] Parmentier M.: Fractionation of fats – a dossier. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, **102** (3), 233.
- [21] PN–EN ISO 8420: 2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych.
- [22] PN ISO 660: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [23] PN ISO 6321: 1991. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie punktu topnienia w kapilarze otwartej (punkt płynięcia).
- [24] PN–EN ISO 8292: 1995. Oznaczanie zawartości fazy stałej. Metoda pulsacyjnego magnetycznego rezonansu jądrowego.
- [25] PN ISO 5509: 1995. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

- [26] Rodriguez A., Castro E., Salinas M.C, Lopez R., Miranda M., Rosales V.P.: Interesterification of tallow and sunflower oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 2001, **78**, 431-436.
- [27] Rozenaal A.: Interesterification of oils and fats. Inform, 1992, **3**, 1232-1237.
- [28] Schmidt Š., Hurtová S., Zemanovič J., Sekretár S., Šimon P., Ainsworth P.: Preparation of modified fats from vegetable oil and fully hydrogenated vegetable oil by randomization with alkali catalysts. Food Chem., 1996, **55**, 343-348.

THE INTERESTERIFICATION OF BLENDS MADE OF BEEF TALLOW AND RAPESEED OIL FRACTIONS

S u m m a r y

Beef tallow is one of the most important by-products of the meat industry. It is used in many different production branches and ranges. However, its application in the food industry is limited by its very specific physical properties. In order to make beef tallow potentially suitable and applicable in the food industry, it should be fractionated and interesterified.

The objective of this study was to determine the impact of chemical and enzymatic interesterification reactions performed using the fractions of beef tallow and rapeseed oils (their content proportion being 3:2) on some selected properties of their blends.

Triacylglycerol molecules were interesterified both chemically, using sodium methoxide, and enzymatically using two preparations: Novozym 435 (non-specific in relation to the position of ester bonds) and Lipozyme IM (a preparation appearing specific in relation to ester bonds in the *sn* – 1,3 position). The following parameters were analyzed both in the physical blends and in their products after the interesterification performed: slip melting point; solid fat content; acid value; polar fractions; and, additionally, the composition and distribution of total fatty acids (*sn*-1,3 and *sn*-2).

It was stated that, after the interesterification, the parameters: acid value and content of polar fractions increased. On the other hand, the value of slip melting point and the content of solid phase in the blends containing stearin and rapeseed oil were lower compared to non-esterified blends. The content of fatty acids remained unchanged, however, changes were stated in the distribution of fatty acids, namely, in the positions *sn*-1,2,3 after the chemical esterification and the catalytic esterification with the Novozym 435 preparation applied. The content of total fatty acids in the *sn*-2 position remained the same (unchanged) after the interesterification performed with the Lipozyme IM preparation.

Key words: fractionation, interesterification, beef tallow, rapeseed oil, olein, stearin 