

MAGDALENA KOSTECKA

## CHARAKTERYSTYKA MIESZANINY TŁUSZCZU DROBIOWEGO Z OLEJEM RZEPAKOWYM PRZED I PO PRZEESTRYFIKOWANIU ENZYMATYCZNYM

### Streszczenie

Tłuszcz drobiowy, stanowiący jeden z odpadów produkcyjnych w przemyśle mięsnym, jest surowcem tanim i produkowanym w znacznych ilościach, ale nieatrakcyjnym dla konsumentów. W porównaniu z tłuszczem ssaków odznacza się bardzo pożądanym składem kwasów tłuszczowych. Potencjalną możliwością technologicznej modyfikacji tego tłuszczu może być jego blending, frakcjonowanie lub przeestryfikowanie.

Celem pracy było scharakteryzowanie surowców, mieszaniny tłuszczu drobiowego i oleju rzepakowego (40:60 m/m) oraz określenie wpływu reakcji przeestryfikowania enzymatycznego na wybrane właściwości tej mieszaniny. Przeestryfikowanie katalizowano enzymatycznie stosując preparat Lipozyme RM IM. W surowcach, mieszaninie fizycznej i w produktach przeestryfikowania oznaczono: liczbę kwasową i liczbę nadtlenkową, stabilność oksydacyjną, zawartość składników polarnych, a także określono skład i rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn-1,3* i *sn-2* triacylogliceroli.

Stwierdzono, że dodatek oleju rzepakowego do tłuszczu drobiowego wpłynął na wzrost zawartości kwasów: oleinowego, linolowego i linolenowego zarówno w mieszaninie, jak i w produktach przeestryfikowania w stosunku do czystego tłuszczu drobiowego. Skład jakościowy kwasów tłuszczowych po przeestryfikowaniu pozostał niezmienny. Stabilność oksydacyjna przeestryfikowanej mieszaniny w stosunku do jednego z surowców (oleju rzepakowego) i mieszaniny wyjściowej znacznie zmalała, natomiast w stosunku do drugiego z surowców – tłuszczu drobiowego wzrosła. Najbardziej odporna na utlenianie była wyjściowa mieszanina w porównaniu z produktami po przeestryfikowaniu. Po procesie przeestryfikowania takie parametry, jak liczba kwasowa i zawartość składników polarnych w produktach wzrosły. Wartości te rosły wraz ze wzrostem ilości wody w zastosowanym preparacie enzymatycznym. Zarówno surowce, jak i produkty przeestryfikowania w temperaturze pokojowej są ciekłe.

**Słowa kluczowe:** przeestryfikowanie enzymatyczne, tłuszcz drobiowy, olej rzepakowy, Lipozyme RM IM

### Wprowadzenie

Olej rzepakowy produkowany z nowych uszlachetnionych i prawie bezerukowych odmian rzepaku jest obecnie uważany za jeden z cenniejszych olejów jadalnych,

o czym świadczy między innymi wzrost jego produkcji zarówno w Polsce, jak i na świecie [13]. Olej ten charakteryzuje się małą zawartością nasyconych kwasów tłuszczowych (ok. 7 % - najmniej spośród wszystkich olejów jadalnych na polskim rynku) oraz wysoką zawartością kwasu oleinowego (ok. 60 %), co zapewnia mu większą stabilność podczas obróbki termicznej, w porównaniu z innymi olejami, np. sojowym i słonecznikowym [10, 11]. Stabilności oleju rzepakowego sprzyja również występowanie w nim naturalnych przeciwutleniaczy.

Tłuszcz drobiowy, stanowiący jeden z odpadów produkcyjnych w przemyśle mięsnym, jest surowcem tanim i produkowanym w znacznych ilościach. W Polsce tylko w 2005 r. wyprodukowano ok. 639 tys. ton żywca drobiowego [5], podczas gdy w USA w 1998 r. ok. 12 mln ton [15]. Mimo wysokiej produkcji drobiu tłuszcz tego pochodzenia, w przeciwieństwie do łoju wołowego, zazwyczaj nie jest wykorzystywany jako składnik innej żywności, jak również w produktach nieżywnościowych [15]. Poza tym zawarte w nim nasycone kwasy tłuszczowe – SFA (ok. 30 % w tłuszczu kurzym) i cholesterol są przyczyną zalecanych ograniczeń w spożyciu, przez co może być on uznawany za nieatrakcyjny dla konsumentów. Jednak w porównaniu z tłuszczem ssaków, tłuszcz drobiowy odznacza się bardzo pożądanym składem. Charakteryzuje się on korzystną relacją ilości wielonienasyconych (polienowych) kwasów tłuszczowych do nasyconych wynoszącą od 0,4 do 0,8 oraz większym udziałem długołańcuchowych kwasów nienasyconych. Tłuszcz kurzy zawiera ok. 60 % nienasyconych kwasów tłuszczowych (UFA) i ma wyższy stopień nienasycenia niż łoś wołowy. Obecne wśród UFA mononienasycone kwasy tłuszczowe (w tłuszczu kurzym – 45 - 50 %, w łoju wołowym – 30 - 40 %), jak np. kwas oleinowy, są uważane za pożądane ze względu na ich wpływ na zmniejszanie ryzyka chorób wieńcowych. Wyższy stopień nienasycenia kwasów tłuszczowych powoduje jednak, że tłuszcze takie są bardziej podatne na procesy utleniania [9, 14, 15].

Zazwyczaj tłuszcze zwierzęce zawierają więcej nasyconych kwasów tłuszczowych (głównie długołańcuchowych C16:0 i C18:0) w porównaniu z olejami roślinnymi. SFA w triacyloglicerolach tłuszczu kurzego są zasadniczo zlokalizowane w pozycjach *sn*-1,3, stąd mogą być zastępowane przez kwasy tłuszczowe o większej wartości żywieniowej. Lee i Foglia [14, 15] cel ten osiągnęli, przeprowadzając acydolizę tłuszczu kurzego z kwasem kaprylowym katalizowaną 1,3-stereospecyficzną lipazą.

Większość olejów i tłuszczów występujących w przyrodzie w swojej naturalnej postaci charakteryzuje się specyficznymi cechami fizykochemicznymi, co wpływa na ograniczenie ich stosowania. Dlatego też prowadzi się liczne badania w kierunku poszerzenia zakresu stosowania olejów i tłuszczów poprzez poprawę ich cech użytkowych. Cel ten uzyskuje się między innymi na drodze modyfikacji fizycznej, chemicznej czy enzymatycznej [29]. Jedną z najbardziej znanych metod modyfikacji jest przeestryfikowanie. Proces przeestryfikowania polega na modyfikacji struktury i właściwo-

ści lipidów. W trakcie reakcji następuje zmiana pozycji grup acylowych zarówno wewnątrz, jak i pomiędzy różnymi cząsteczkami [12, 18]. Za pomocą tej reakcji można dokonać zmiany sposobu rozkładu kwasów tłuszczowych w triacyloglicerolach, uzyskując tłuszcze zmodyfikowane o pożądanym właściwościach fizycznych, chemicznych oraz sensorycznych. Proces przeestryfikowania nie zmienia naturalnej budowy kwasów tłuszczowych, co powoduje, że cenne biologicznie aktywne kwasy tłuszczowe pozostają nienaruszone [7, 20, 30]. Modyfikowanie lipidów, polegające na procesie przeestryfikowania, może być prowadzone w obecności katalizatorów zarówno chemicznych, jak i biologicznych [8, 17, 18]. Ostatnio coraz częściej używa się enzymów lipolitycznych, jako katalizatorów tego procesu. Selektowność stosowanych lipaz pozwala na wprowadzenie pożądanym kwasów tłuszczowych w ściśle określone pozycje triacylogliceroli i otrzymanie produktów tłuszczowych o niespotykanej w przyrodzie strukturze. Poza tym przeestryfikowanie enzymatyczne przebiega z dostateczną szybkością, w łagodnych warunkach, co umożliwia łatwiejsze sterowanie procesem i przerwanie go na z góry założonym etapie [17, 31].

Postęp w uzyskiwaniu wartościowych produktów z tłuszczów i olejów odpadowych powoduje rozwój rynków dla producentów tego rodzaju produktów ubocznych. Takie odpadowe tłuszcze są generalnie usuwane (utylicowane) przez producenta lub sprzedawane po niskich cenach [6]. Tłuszcze należą do surowców odnawialnych, których znaczenie gospodarcze dotyczy nie tylko aspektu żywieniowego, lecz przede wszystkim związane jest z wykorzystaniem ich jako chemicznych surowców podstawowych [1]. Wdrażanie pożytecznych i opłacalnych programów recyklingowych, dla tego typu odpadów, pozwoli zarówno pomóc w redukcji zanieczyszczenia tłuszczami i wytworzyć nowe, użyteczne produkty [6].

Celem pracy było przede wszystkim scharakteryzowanie surowców, mieszaniny tłuszczu drobiowego (kurzego – sadelkowego) i oleju rzepakowego (40:60 m/m) oraz określenie wpływu reakcji przeestryfikowania enzymatycznego (prowadzonego w obecności preparatu Lipozyme RM IM) na wybrane właściwości tej mieszaniny.

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowił tłuszcz drobiowy (kurzy – sadelkowy), olej rzepakowy oraz ich mieszanina. Tłuszcz drobiowy pochodził z Suwalskich Zakładów Drobiarskich, natomiast olej rzepakowy, bezerukowy, z Zakładów Tłuszczowych „Kruszwica”.

Katalizatorem użytym w reakcji przeestryfikowania był Lipozyme RM IM – preparat enzymatyczny (duńskiej firmy Novozymes). Preparat ten zawiera enzym lipolityczny otrzymywany z *Rhizomucor miehei* osadzony (immobilizowany) na makroporowatej żywicy jonowymiennej. Jest on lipazą specyficzną w stosunku do wiązań estrowych w pozycjach *sn*-1,3 cząsteczek triacylogliceroli. Fabryczna zawartość wody

w preparacie Lipozyme RM IM wynosiła 2 % w przeliczeniu na masę preparatu. Oznaczenie wykonano metodą suszarkową zgodnie z PN-EN ISO [22].

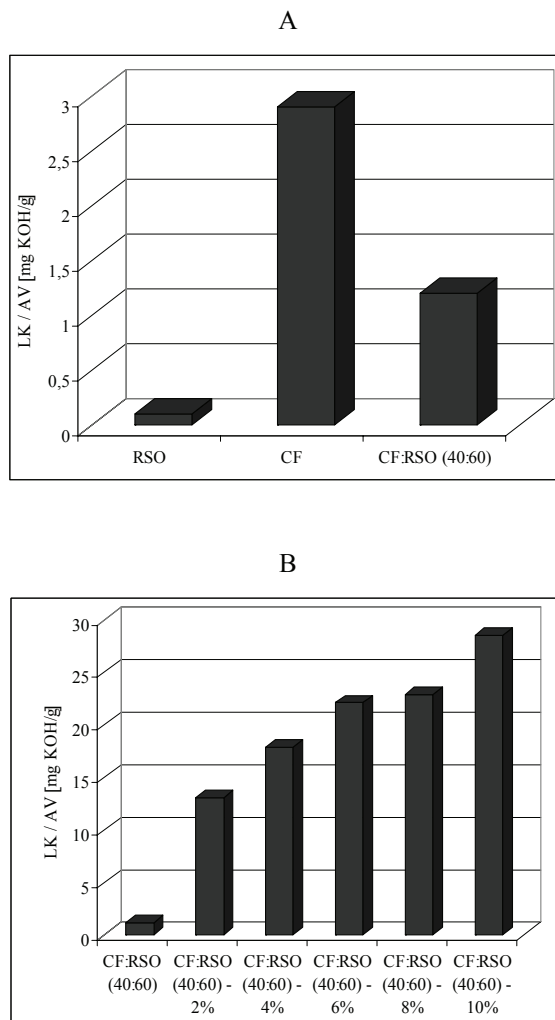
Proces przeestryfikowania enzymatycznego prowadzono w temp. 60 °C przez 2 h. Zawartość katalizatora była stała i wynosiła 8 % w stosunku do masy tłuszczu, natomiast zawartość wody w katalizatorze wynosiła od 2 do 10 %. Jeżeli ilość wody w preparacie enzymatycznym miała wynosić więcej niż 2 %, wówczas przed wprowadzeniem katalizatora do układu reakcyjnego dodawano do niego odpowiednią ilość wody (w przeliczeniu na masę Lipozymu) i dokładnie rozprowadzano w preparacie. Reakcje przerywano przez odfiltrowanie enzymu od przeestryfikowanej mieszaniny tłuszczów.

Surowce, wyjściową mieszaninę oraz tłuszcze będące produktami reakcji przeestryfikowania, rozdzielono na frakcje: polarną (niepełne acyloglicerole (MAG, DAG) i wolne kwasy tłuszczowe (WKT)) oraz niepolarną (TAG) za pomocą chromatografii kolumnowej [25]. W surowcach, mieszaninie wyjściowej i w produktach jej przeestryfikowania oznaczano: liczbę kwasową [26] i liczbę nadtlenkową [27] (metoda miareczkowa) oraz stabilność oksydacyjną (metoda Rancimat, temp. 100 °C) [28]. Z każdej próbki wykonywano dwa oznaczenia. Jako wynik przyjmowano średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń. Skład kwasów tłuszczowych w triacyloglicerolach określano na podstawie wyników chromatografii gazowej (GLC) [24]. Rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn*-1,3 i *sn*-2 triacylogliceroli przed i po przeestryfikowaniu oznaczano stosując metodę Brockerhoffa (selektywna enzymatyczna hydroliza TAG), chromatografię cienkowarstwową i GLC [2, 4]. Na podstawie oznaczeń liczby kwasowej i składu kwasów tłuszczowych obliczano zawartość wolnych kwasów tłuszczowych.

## Wyniki i dyskusja

W procesie przeestryfikowania tłuszczów zachodzą jednocześnie dwie reakcje: częściowa hydroliza triacylogliceroli i ponowna reestryfikacja niepełnych acylogliceroli. Zgodnie z obserwacjami Ledóchowskiej [16, 17], w wyniku zarówno procesu prowadzonego wobec katalizatorów enzymatycznych, jak i chemicznych obserwowany jest wzrost liczby kwasowej produktów w stosunku do mieszanin wyjściowych. Na rys. 1. przedstawiono wartości liczby kwasowej (LK) surowców oraz mieszaniny wyjściowej przed i po przeestryfikowaniu enzymatycznym wobec preparatu Lipozyme RM IM.

Olej rzepakowy charakteryzował się liczbą kwasową równą 0,1 mg KOH/g, natomiast tłuszcz kurzy – 2,9 mg KOH/g. Oznaczona zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w oleju roślinnym wskazuje na bardzo dobrą jakość tego surowca. Nie stwierdzono przekroczenia wartości zalecanych w normie [23]. Zaobserwowano, że dodatek oleju rzepakowego do tłuszczu drobiowego, w ilości 60 % (m/m), spowodował zmniejszenie liczby kwasowej powstałej mieszaniny o ok. połowę, w porównaniu



Objaśnienia: / Explanatory notes:

CF – tłuszcz drobiowy / poultry fat; RSO – olej rzepakowy / rapeseed oil;

CF : RSO (40 : 60) – X % – przeestryfikowanie katalizowane preparatem Lipozyme RM IM zawierającym X % (2 – 10 %) wody w preparacie / interesterification catalyzed by a Lipozyme RM IM preparation containing X % (2 – 10 %) water in the preparation.

Rys. 1. Liczba kwasowa (LK): A – surowców i mieszaniny wyjściowej CF : RSO (40 : 60 m/m), B – mieszaniny przed i po przeestryfikowaniu enzymatycznym, [mg KOH/g].

Fig. 1. Acid value (AV) of: A – raw materials and starting mixture CF : RSO (40 : 60 w/w), B – mixture before and after enzymatic interesterification, [mg KOH/g].

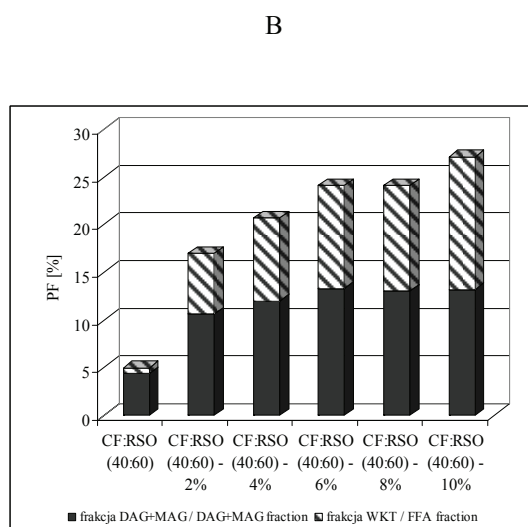
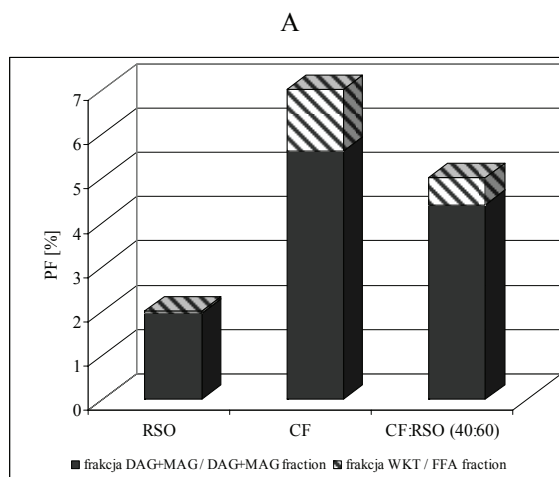
z surowcem wyjściowym – tłuszczem zwierzęcym. Znaczny wzrost liczby kwasowej uzyskano po przeestryfikowaniu badanej mieszaniny (CF : RSO 40 : 60 m/m). Wartość parametru (LK) była ściśle związana z zawartością wody (od 2 do 10 %) obecnej w preparacie enzymatycznym i rosła wraz ze zwiększającą się jej ilością. Najwyższą liczbą kwasową charakteryzował się produkt otrzymany w reakcji katalizowanej preparatem Lipozyme RM IM o 10-procentowej zawartości wody. Wartość ta ponad 23-krotnie przewyższała liczbę kwasową mieszaniny wyjściowej.

Przeestryfikowanie powoduje pojawienie się, obok triacylogliceroli, dodatkowych produktów: mono- i diacylogliceroli oraz wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) tworzących razem tzw. frakcje polarną (PF) (rys. 2.) [18]. Największy wzrost zawartości frakcji nietriacyloglicerolowej, do ok. 27 %, uzyskano w mieszaninie tłuszczów przeestryfikowanych w obecności katalizatora enzymatycznego zawierającego 10 % wody. Największy wpływ na wzrost zawartości frakcji polarnej i jednocześnie zmniejszenie udziału frakcji TAG ma zwiększająca się ilość wolnych kwasów tłuszczowych przy rosnącej ilości wody w biokatalizatorze Lipozyme RM IM. Zawartość frakcji WKT przed przeestryfikowaniem w stosunku do mieszaniny po przeestryfikowaniu wobec katalizatora zawierającego fabryczną ilość wody wzrosła z 0,6 do 6,4 %, natomiast całkowita ilość PF z 5 do 17 %. Należy zwrócić uwagę na to, że zawartość PF w surowcach wyjściowych wynosiła: tłuszcz drobiowy – 7 %, olej rzepakowy – 2 %. Proces mieszania obu tłuszczów w proporcjach CF : RSO 40 : 60 (m/m) wpłynął na zmniejszenie ilości niepełnych acylogliceroli i WKT w uzyskanej mieszaninie.

Jedną z ważniejszych właściwości użytkowych produktu tłuszczowego jest jego odporność na utlenianie. Stabilność przeciwutleniająca zależy od składu i struktury kwasów tłuszczowych oraz od struktury cząsteczek triacylogliceroli, a także od ilości i jakości substancji towarzyszących triacyloglicerolom [21]. Im bardziej nienasycony jest kwas tłuszczowy, tym łatwiej ulega on utlenieniu, dlatego niezmiernie ważna jest ilość i rozmieszczenie w cząsteczkach triacylogliceroli kwasów polienowych, podatnych na utlenianie [19].

W badanych układach, przed i po przeestryfikowaniu, a także w surowcach i mieszaninie wyjściowej określono strukturę wyodrębnionych z nich matryc triacyloglicerolowych. Procentowy skład kwasów tłuszczowych we frakcji TAG oraz rozkład tych kwasów w poszczególnych pozycjach triacylogliceroli: tłuszczu drobiowego i oleju rzepakowego przedstawiono w tab. 1. i 2., mieszaniny CF : RSO (40 : 60 m/m) – tab. 3. oraz wybranego produktu przeestryfikowania w tab. 4. W oleju rzepakowym kwasem występującym w przeważającej ilości był kwas oleinowy (ponad 63 %), który zajmuje w głównej mierze pozycje zewnętrzne. Obok tego kwasu w dość znacznej ilości obecny był również kwas linolowy (19 %) występujący prawie w 50 % w pozycji środkowej TAG i kwas  $\alpha$ -linolenowy (ok. 8 %). Tłuszczem zwierzęcym użytym do

badan był tłuszcz drobiowy – kurzy, sadełkowy. Głównymi składnikami tego tłuszczu były kwasy: oleinowy (ok. 46 %), palmitynowy (27 %) i linolowy (ok. 11 %).



Objaśnienia jak pod rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 2. Zawartość składników polarnych (PF): A – surowców i mieszaniny wyjściowej CF : RSO (40 : 60 m/m), B – mieszaniny przed i po przeestryfikowaniu enzymatycznym.

Fig. 2. Content of polar fractions (PF) in: A – raw materials and starting mixture CF: RSO (40 : 60 w/w), mixture before and after enzymatic interesterification.

Tabela 1

Skład ważniejszych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn*-1,3) i wewnętrznej (*sn*-2) triacylogliceroli (TAG) tłuszczu drobiowego (CF) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn* – 2. Composition of major fatty acids in the external (*sn*-1,3) and internal (*sn*-2) positions in the triacylglycerols (TAG) obtained from poultry fat (CF), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG Total fatty acids in TAG [%]	Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach Fatty acid distribution in the positions [%]		Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycjach <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	1,1	2,4	0,5	72,7
16:0	27,0	22,5	29,4	27,7
16:1 (9c)	5,9	4,4	6,7	24,9
18:0	6,1	4,3	7,0	23,5
18:1 (9t)	0,2	0,3	0,15	50,0
18:1 (9c)	46,1	49,7	44,3	35,9
18:2 (9c, 12c)	11,1	14,3	9,5	42,9
18:3 (9c,12c, 15c)	1,2	0,9	1,4	25,0

Tabela 2

Skład ważniejszych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn*-1,3) i wewnętrznej (*sn*-2) triacylogliceroli (TAG) oleju rzepakowego (RSO) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn*-2. Composition of major fatty acids in the external (*sn*-1,3) and internal (*sn*-2) positions in the triacylglycerols (TAG) obtained from rapeseed oil (RSO), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG Total fatty acids in TAG [%]	Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach Fatty acid distribution in the positions [%]		Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycjach <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	
16:0	5,5	8,1	4,2	49,1
16:1 (9c)	0,2	0,2	0,2	33,3
18:0	1,5	1,9	1,3	42,2
18:1 (9c)	63,5	53,4	68,6	28,0
18:2 (9c, 12c)	19,0	27,0	15,0	47,4
18:3 (9c,12c, 15c)	8,5	8,6	8,5	33,7



Tabela 3

Skład ważniejszych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn*-1,3) i wewnętrznej (*sn*-2) triacylogliceroli (TAG) mieszaniny CF i RSO o składzie 40 : 60 (m/m) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn*-2.

Composition of major fatty acids in the external (*sn*-1,3) and internal (*sn*-2) positions in the triacylglycerols (TAG) obtained from a mixture CF:RSO (40: 60 w/w), and the per cent distribution of individual acids in the *sn*-2 position.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG Total fatty acids in TAG [%]	Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach Fatty acid distribution in the positions [%]		Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycjach <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	0,5	1,1	0,2	73,3
16:0	13,9	11,4	15,6	27,3
16:1 (9c)	2,6	1,9	3,0	24,4
18:0	3,3	2,1	3,9	21,2
18:1 (9t)	0,1	0,2	0,1	66,7
18:1 (9c)	56,7	52,7	58,7	31,0
18:2 (9c, 12c)	15,9	23,6	12,1	49,5
18:3 (9c,12c, 15c)	5,6	6,4	5,2	38,1

O właściwościach chemicznych i fizycznych surowców decyduje skład kwasów tłuszczowych i struktura występujących w nich triacylogliceroli, jak i substancje im towarzyszące – frakcja nieglicerolowa (np. naturalne przeciwutleniacze). Skład kwasów tłuszczowych mieszaniny fizycznej uzależniony jest od proporcji poszczególnych składników, czyli tłuszczu kurzego i oleju rzepakowego. Analizując skład kwasów tłuszczowych w mieszaninie stwierdzono obecność izomeru trans kwasu oleinowego, źródłem którego był tłuszcz drobiowy – kurzy, jednak jego ilość nie przekraczała 0,1 % całej puli kwasów tłuszczowych TAG. Analizując skład kwasów tłuszczowych TAG w mieszaninie przeestryfikowanej odnotowano, że prowadząc proces w obecności preparatu Lipozyme RM IM, zawierającego 2% wody (m/m), generalnie nie uległ on zmianie w porównaniu ze składem kwasów tłuszczowych mieszaniny wyjściowej. Stwierdzono, że ilości poszczególnych kwasów w pozycji *sn*-2 mieszaniny wyjściowej i produktów ich przeestryfikowania były bardzo zbliżone. Wynika to z faktu, że przeestryfikowanie w obecności *sn*-1,3 specyficznego preparatu Lipozyme RM IM zaszło w pozycjach zewnętrznych cząsteczek TAG i nie nastąpiła hydroliza wiązań estrowych w pozycji wewnętrznej. O zajściu procesu świadczyć może obecność w produkcie reakcji znacznie większej ilości frakcji polarnej w porównaniu z mieszaniną wyjściową. W produkcie po przeestryfikowaniu wobec preparatu enzymatycznego zawierają-

cego 10 % wody (m/m) można było zauważyć pewne różnice 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 [32]. Zestawienie udziału ważniejszych kwasów tłuszczowych w próbkach TAG wyizolowanych z mieszaniny wyjściowej i mieszanin po przeestryfikowaniu enzymatycznym przedstawiono w tab. 5.

Tabela 4

Skład ważniejszych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn-1,3*) i wewnętrznej (*sn-2*) triacylogliceroli (TAG) produktu przeestryfikowania enzymatycznego w obecności preparatu Lipozyme RM IM (zawartość wody w preparacie: 2 %) mieszaniny CF i RSO o składzie 40 : 60 (m/m) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn-2*.

Composition of major fatty acids in the external (*sn-1,3*) and internal (*sn-2*) positions in the triacylglycerols (TAG) obtained from a mixture CF:RSO (40 : 60 w/w), and the per cent distribution of individual acids in the *sn-2* position after the enzymatic interesterification performed with a Lipozyme RM IM preparation (containing 2 % of water).

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Skład kwasów tłuszczowych w TAG Total fatty acids in TAG [%]	Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach Fatty acid distribution in the position [%]		Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycjach <i>sn-2</i> A given fatty acid distribution in the <i>sn-2</i> position [%]
		<i>sn-2</i>	<i>sn-1,3</i>	
14:0	0,5	1,1	0,2	73,3
16:0	13,0	11,3	13,9	29,0
16:1 (9c)	2,3	2,0	2,5	29,0
18:0	3,2	2,1	3,8	21,9
18:1 (9t)	0,1	0,2	0,1	66,7
18:1 (9c)	58,2	52,6	61,0	30,1
18:2 (9c, 12c)	16,1	23,7	12,3	49,1
18:3 (9c,12c, 15c)	5,3	6,5	4,8	40,9

Zmiany w składzie kwasów tłuszczowych, a zwłaszcza wzrost zawartości kwasów nienasyconych w analizowanej mieszaninie, jak i produktach przeestryfikowania, spowodował w efekcie to, że w temperaturze pokojowej mają one konsystencję płynną.

Analizując stabilność przeciwutleniającą surowców i mieszanin fizycznych (rys. 3A) zaobserwowano, że najwyższą stabilnością charakteryzował się olej rzepakowy, a najniższą tłuszcz drobiowy – kurzy. Okres indukcji oleju rzepakowego był prawie 11-krotnie dłuższy niż tłuszczu drobiowego. Lipidy należą do związków wyjątkowo labilnych i szczególnie mało odpornych na działanie czynników utleniających. Proces przeestryfikowania może wpływać na odporność na utlenianie, a tym samym na trwałość produktu tłuszczowego [3]. Zwiększona zawartość frakcji nietriacyloglicerolowej (WKT, MAG i DAG) w uzyskanym produkcie może obniżyć jego odporność na

Tabela 5

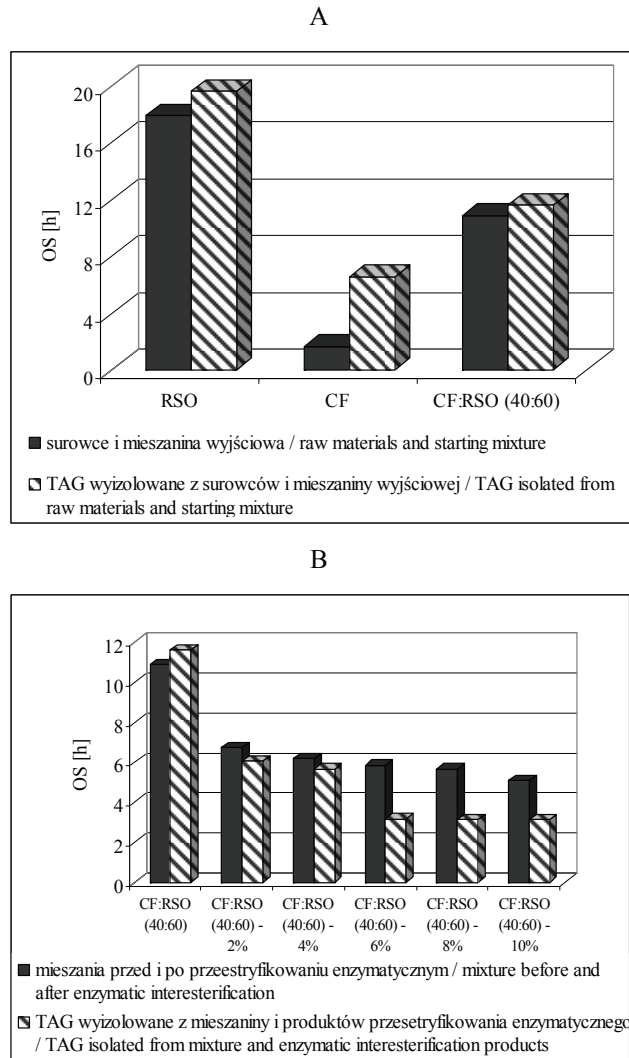
Udział ważniejszych kwasów tłuszczowych w danej próbce TAG, wyizolowanej z mieszaniny wyjściowej i mieszanin po przeestryfikowaniu enzymatycznym.

The per cent distribution of major fatty acids in a given triacylglycerol (TAG) sample obtained from the starting mixture and the mixtures after the enzymatic interesterification.

Rodzaj kwasu tłuszczowego Type of fatty acid	Udział ważniejszych kwasów tłuszczowych w danej próbce TAG Distribution of major fatty acids in a given TAG sample [%]					
	Mieszanina wyjściowa Starting mixture	Zawartość wody w katalizatorze / Water content in catalyst [%]				
		2	4	6	8	10
16:0	13,9	13,0	14,8	16,3	16,1	12,2
16:1 (9c)	2,6	2,3	2,9	3,3	3,2	2,2
18:0	3,3	3,2	3,2	3,0	2,9	3,2
18:1 (9c)	56,7	58,3	55,8	54,1	54,6	57,9
18:2 (9c, 12c)	15,9	16,1	16,0	16,0	16,0	16,5
18:3 (9c, 12c, 15c)	5,6	5,3	5,4	5,3	5,5	5,8

utlenianie. Dodatkowo tokoferole, które są przeciwutleniaczami, ulegają estryfikacji, a ich estry tracą właściwości przeciwutleniające. Inne przeciwutleniacze mogą ulegać dezaktywacji. Dlatego też po przeestryfikowaniu obserwowano zmniejszenie stabilności przeciwutleniającej wszystkich produktów w porównaniu z mieszaniną wyjściową (rys. 3B). Triacyloglicerole wyizolowane z produktów przeestryfikowania charakteryzują się niższą od nich stabilnością oksydacyjną.

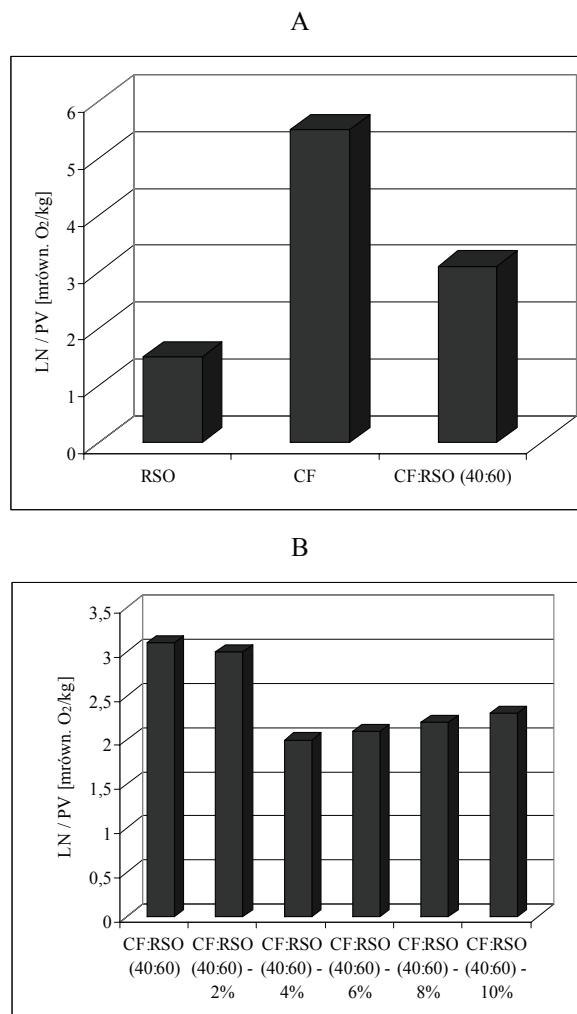
Analizując liczby nadtlenkowe (LN) badanych surowców i mieszanin fizycznych stwierdzono, że największą zawartością nadtlenków charakteryzował się tłuszcz drobiowy – kurzy – 5,5, natomiast najmniejszą olej rzepakowy – 1,5 (wartości LN wyrażone są w milirównowaznikach aktywnego tlenu/kg). Poziom nadtlenków w oleju rzepakowym nie przekraczał wartości zalecanych w Polskiej Normie [23]. W mieszaninach po procesie przeestryfikowania obserwowano początkowo zmniejszenie liczby nadtlenkowej produktu przeestryfikowanego w obecności preparatu enzymatycznego zawierającego 4 % wody (m/m), a następnie niewielki, systematyczny wzrost LN w porównaniu z mieszaniną wyjściową. W temperaturze badanego procesu przeestryfikowania (wyższej niż temperatura pokojowa) następuje wzrost szybkości utleniania, a okres indukcji ulega skróceniu. Większość reaktywnych składników ulega utlenieniu i zaczynają przeważać reakcje rozkładu nadtlenków (powstanie wtórnych produktów utleniania), a wartość LN obniża się. Takie zjawisko zaszło w przypadku wszystkich produktów poddanych modyfikacji w stosunku do mieszaniny wyjściowej.



Objaśnienia jak pod rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 3. Stabilność oksydacyjna (OS): A – surowców i mieszaniny wyjściowej CF : RSO (40 : 60 m/m) oraz TAG wyizolowanych z surowców i mieszaniny, B – mieszaniny przed i po przeestryfikowaniu enzymatycznym oraz TAG wyizolowanych z mieszaniny i produktów przeestryfikowania enzymatycznego, [h].

Fig. 3. Oxidative stability (OS) of: A – raw materials and starting mixture CF: RSO (40 : 60 w/w), and TAG isolated from raw materials and starting mixture; B – mixture before and after enzymatic interesterification, and TAG isolated from mixture and products of enzymatic interesterification, [hours].



Objaśnienia jak pod rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 4. Liczba nadtlenkowa (LN): A – surowców i mieszaniny wyjściowej CF : RSO (40 : 60 m/m), B – mieszaniny wyjściowej przed i po przeestryfikowaniu enzymatycznym, [milirównoważniki O<sub>2</sub>/kg].

Fig. 4. Peroxide value (PV) of: A – raw materials and starting mixture CF:RSO (40:60 w/w); B – mixture before and after enzymatic interesterification, [milliequivalent O<sub>2</sub>/kg].

## Wnioski

- Po procesie przeestryfikowania oleju rzepakowego, tłuszczu drobiowego – kurzego oraz ich mieszanin takie parametry, jak liczba kwasowa i zawartość składników polarnych w produktach przeestryfikowania wzrosły. Wartość tych parametrów ro-

- sła wraz ze wzrostem zawartości wody w zastosowanym preparacie enzymatycznym.
2. Dodatek oleju rzepakowego wpłynął na wzrost zawartości kwasów: oleinowego, linolowego i linolenowego w produktach modyfikowanych w stosunku do czystego tłuszczu drobiowego. Skład jakościowy kwasów tłuszczowych po przeestryfikowaniu w stosunku do mieszaniny pozostał niezmienny.
  3. Stabilność przeciwutleniająca mieszaniny wyjściowej (tłuszcz drobiowy : olej rzepakowy, 40 : 60 m/m) zmalała w stosunku do oleju rzepakowego, a wzrosła w stosunku do tłuszczu drobiowego. W porównaniu z mieszaniną wyjściową, stabilność oksydacyjna wszystkich przebadanych produktów przeestryfikowania uległa znacznemu obniżeniu.

*Badania wykonywane pod opieką naukową: prof. dr hab. B. Kowalskiego. Praca była prezentowana podczas XIII Ogólnopolskiej Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ. Łódź, 28 – 29 maja 2008 r.*

### Literatura

- [1] Antczak T., Krystanowicz A., Galas E.: Enzymatyczna hydroliza tłuszczów odpadowych. *Biotechnologia*, 2000, **2** (49), 120-130.
- [2] Brockerhoff H.: A stereospecific analysis of triglycerides. *J. Lipid Res.*, 1965, **6**, 10-15.
- [3] Drozdowski B.: Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności. WNT, Warszawa 1994, s. 167-188 i 208-226.
- [4] Drozdowski B.: Wpływ budowy glicerydów i występujących w nich kwasów tłuszczowych na mechanizm hydrolizy enzymatycznej. *Zesz. Nauk. Politechniki Gdańskiej. Chemia*, 1974, **25**, 3-86.
- [5] Dybowski G.: Perspektywy rozwoju produkcji drobiarskiej w Polsce do 2005 r. *Przem. Spoż.*, 2000, **3** (54), 3-5.
- [6] Goodrum J. W., Geller D. P., Adams T. T.: Rheological characterization of yellow grease and poultry fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2002, **79** (10), 961-964.
- [7] Gruczyńska E., Kowalski B., Tarnowska K., Dziurosz J., Kowalska M., Bekas W.: Modification of beef tallow and its mixtures with rapeseed oil by chemical interesterification. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 2002, **79**, 391-394.
- [8] Gruczyńska E., Maciaszek K.: Przeestryfikowanie jako metoda modyfikacji właściwości lipidów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **3** (24) Supl., 31-38.
- [9] Kijowski J.: Wartość żywieniowa mięsa drobiowego. *Przem. Spoż.*, 2000, **3** (54), 10-11.
- [10] Kowalski B.: Termokinetyczna analiza utleniania olejów i tłuszczów jadalnych. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1994.
- [11] Kowalski B., Gruczyńska E., Maciaszek K.: Kinetics of rapeseed oil oxidation by pressure differential scanning calorimetry measurements. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, **102**, 337-341.
- [12] Kowalski B., Tarnowska K., Gruczyńska E., Bekas W.: Chemical and enzymatic interesterification of beef tallow and rapeseed oil blend with low content of tallow. *J. Oleo Sci.*, 2004, **53** (10), 479-488.
- [13] Krygier K., Wroniak M., Dobczyński K., Kiełt I., Grześkiewicz S., Obiedziński M.: Charakterystyka wybranych rynkowych olejów tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 1998, **19**, 573-582.

- [14] Lee K-T., Foglia T. A.: Fractionation of chicken fat triacylglycerols: synthesis of structured lipids with immobilized lipases. *J. Food Sci.*, 2000, **65** (5), 826-831.
- [15] Lee K-T., Foglia T. A.: Synthesis, purification, and characterization of structured lipids produced from chicken fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77** (10), 1027-1034.
- [16] Ledóchowska E.: Wybrane aspekty enzymatycznego przeestryfikowania triacylogliceroli. *Wyd. Nauk. Politechniki Gdańskiej. Chemia*, 1999, s. 1-81.
- [17] Ledóchowska E.: Zastosowanie enzymatycznego przeestryfikowania do modyfikacji tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **30** (2), 43-47.
- [18] Ledóchowska E., Datta I.: Optimization of enzymatic interesterification of fats to increase the content of triacyloglycerols in the reaction product. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1998, **7/48** (4), 683-690.
- [19] Ledóchowska E., Datta I.: Wpływ frakcji nietriacyloglicerolowej na stabilność oksydacyjną tłuszczu przeestryfikowanego chemicznie i enzymatycznie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **1**, 15-24.
- [20] MacKenzie A. D., Stevenson D. E.: Modification of the nutritional properties of fats using lipase catalyzed directed interesterification. *Biotechnol. Lett.*, 1995, **17** (4), 383-388.
- [21] Płatek T.: Metoda określania stabilności oksydacyjnej olejów i tłuszczów metoda Rancimat. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **30** (1), 25-34.
- [22] PN- EN ISO 662:2001. Tłuszcze roślinne jadalne. Metody badań. Oznaczanie zawartości wody i substancji lotnych
- [23] PN-A-86908:2000. Tłuszcze roślinne jadalne. Rafinowane oleje roślinne.
- [24] PN-EN ISO 5508: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [25] PN-EN ISO 8420:2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie zawartości związków polarnych.
- [26] PN-ISO 660:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [27] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej.
- [28] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).
- [29] Ptasznik S.: Aspekty modyfikacji tłuszczów w procesie przeestryfikowania chemicznego. *Mat. VIII Międzyn. Konf. Nauk., Podlesice k/Krazy 2000*, s. 27-37.
- [30] 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.
- [31] Quinlan P., Moore S.: Modification of triglycerides by lipases: process technology and its application to the production of nutritionally improved fats. *Inform*, 1993, **4** (5), 580-585.
- [32] Xu X., Skands A. R. H., Adler-Nissen J., Høy C. E.: Production of specific structured lipids by enzymatic interesterification: optimization of the reaction by response surface design. *Fett/Lipid*. 1998, **100** (10), 463-471.

#### CHARACTERIZATION OF POULTRY FAT AND RAPESEED OIL MIXTURE PRIOR TO AND AFTER THE ENZYMATIC INTERESTERIFICATION

##### S u m m a r y

Poultry fat, one of the by-products in the meat industry, is an inexpensive raw material produced in considerable quantities; however, it is not attractive to consumers. Compared to the fat of mammals, it is

characterized by a highly desirable composition of fatty acids. There is a potential option to technologically modify this fat by blending it, fractioning it, or by its interesterification.

The objective of this study was to characterize the source materials, a mixture of poultry fat and rapeseed oil (40 : 60 w/w) and to determine the impact of enzymatic interesterification on some selected properties of this mixture. The process of interesterification was enzymatically catalyzed using a Lipozyme RM IM preparation. The following parameters were analyzed of the raw materials, of the starting mixture, and of the crude products after the interesterification: acid value and peroxide value, oxidative stability, polar fraction content, as well as the fatty acid composition and the *sn*-2 and *sn*-1,3 distributions of fatty acids in the triacylglycerides.

It was found that the addition of rapeseed oil caused the content of oleic, linoleic, and linolenic acids to increase compared to the raw poultry fat. The qualitative fatty acid content remained unchanged after the interesterification. The oxidative stability of the final interesterification product was significantly reduced compared to one of the components (rapeseed oil) and to the starting mixture, but it increased if compared to the second raw material, i.e. to the poultry fat. The starting mixture proved to be the most resistant to oxidation compared to the interesterification products. The parameters such as acid value and polar fraction content increased after the interesterification. Their increase was proportional to the water content in the enzymatic preparation used. Both the raw materials and the interesterification products are liquid at a room temperature.

**Key words:** enzymatic interesterification, poultry fat, rapeseed oil, Lipozyme RM IM 