

Dr inż. Katarzyna TARNOWSKA
Dr inż. Joanna BRYŚ
Mgr inż. Katarzyna DUSZAK
Wydział Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie

PRZEESTRYFIKOWANIE MIESZANIN TŁUSZCZU GĘSIEGO Z OLEJEM RZEPAKOWYM W OBECNOŚCI LIPAZY Z *RHIZOMUCOR MIEHEI*[®]

Interesterification of goose fat and rapeseed oil mixtures catalyzed by *Rhizomucor Miehei* lipase[®]

Słowa kluczowe: tłuszcz gęsi, strukturyzowane lipidy, przeestryfikowanie enzymatyczne, olej rzepakowy.

Celem pracy była próba poprawy właściwości żywieniowych i funkcjonalnych tłuszczu gęsiego na drodze przeestryfikowania enzymatycznego z olejem rzepakowym. Mieszaninę tłuszczu gęsiego i oleju rzepakowego o składzie wagowym 1:1 przeestryfikowano w obecności preparatu enzymatycznego Lipozyme RM IM. Reakcję prowadzono w 40°C przez 2, 4, 8 i 24 godziny. W mieszaninach przed i po przeestryfikowaniu oznaczano liczbę kwasową, zawartość frakcji polarnej, skład kwasów tłuszczowych i ich rozkład pomiędzy pozycje sn-1,3 i sn-2 triacylogliceroli. W wyniku przeestryfikowania stwierdzono wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji polarnej. Zmodyfikowane triacyloglicerole tłuszczu gęsiego zostały wzbogacone w kwasy wielonienasycone (linolowy i linolenowy), natomiast charakteryzowały się obniżoną zawartością kwasu palmitynowego. Przeestryfikowanie z udziałem preparatu Lipozyme RM IM zachodziło w pozycjach zewnętrznych triacylogliceroli.

Key words: goose fat, structured lipids, enzymatic interesterification, rapeseed oil.

The objective of this study was to improve nutritional and functional quality of goose fat by enzymatic interesterification with rapeseed oil. The goose fat and rapeseed oil mixtures (1:1 w/w) interesterification process was carried out for 2, 4, 8 and 24 hours, at 40°C, in the presence of enzymatic preparation Lipozyme RM IM. The following parameters were determined in the mixtures prior to and after the interesterification process accomplished: acid value, polar fraction content, fatty acids composition and the sn-2 and sn-1,3 distributions of fatty acids in the triacylglycerols. It was stated that interesterification process resulted in the increase in both the free fat acids content and polar fraction content. The interesterified lipids (TAG) were enriched by polyunsaturated fatty acids (18:2 and 18:3), however the palmitic acid decreased. Because of the positional specificity of the enzyme, interesterification occurred here only in sn-1,3 positions of the triacylglycerols molecules.

WPROWADZENIE

Tłuszcz gęsi to ważny produkt uboczny przemysłu mięsnego. Jest to tani surowiec, produkowany w znacznych ilościach. Tłuszcz drobiowy, w przeciwieństwie do łoju wołowego uważany jest za tłuszcz odpadowy i nie znalazł większego zastosowania jako składnik innej żywności [18]. Generalnie, tłuszcze zwierzęce postrzegane są jako niepożądane elementy diety ze względu na wysoką zawartość długołańcuchowych nasyconych kwasów tłuszczowych (głównie C16:0 i C18:0). Liczne badania potwierdzają jednak, że tłuszcz drobiowy, w porównaniu do tłuszczu ssaków jest stosunkowo bezpieczny dla zdrowia. Charakteryzuje się on dużą przyswajalnością (93%) i znacznym udziałem jednonienasyconych kwasów tłuszczowych, wśród których dominujący jest kwas oleinowy. Tłuszcz kurzy zawiera ok. 60% nienasyconych kwasów tłuszczowych, natomiast w tłuszczu gęsim wartość ta kształtuje się na poziomie 70% [1, 2, 12, 27].

Tłuszcz gęsi posiada charakterystyczny skład triacylogliceroli. Kwas oleinowy zlokalizowany jest głównie w pozycjach wewnętrznych cząsteczek triacylogliceroli, natomiast pozycje zewnętrzne zajmowane są przede wszystkim przez

kwasy palmitynowy i stearynowy. Kwas linolowy rozmieszony jest statystycznie pomiędzy wszystkie pozycje triacylogliceroli [11, 27]. Biorąc pod uwagę fakt, że ponad 80% triacylogliceroli pokarmowych jest absorbowanych po hydrolizie jako sn-2 monoacyloglicerole, nasuwa się wniosek, iż obecność kwasów pożądanых dla organizmu (np. NNKT) w pozycjach sn-2 triacylogliceroli pokarmowych, stwarza większe szanse ich zachowania w czasie trawienia [16, 29]. Profil kwasów tłuszczowych oraz struktura triacylogliceroli tłuszczu gęsiego otwierają ciekawe kierunki modyfikacji tego tłuszczu w kierunku otrzymywania strukturyzowanych lipidów o pożądanых właściwościach reologicznych i korzystnym żywieniowo składzie kwasów tłuszczowych.

Potencjalną możliwością modyfikacji tłuszczu gęsiego są biotransformacje przy udziale lipaz. Takie biotransformacje mogą się odbywać poprzez przeestryfikowanie tłuszczów, w wyniku czego następują zmiany w strukturze triacylogliceroli, lecz nie zmienia się budowa występujących w nich kwasów tłuszczowych, a więc korzystne żywieniowo, biologicznie aktywne kwasy tłuszczowe pozostają nienaruszone [19, 20].

Tłuszcz gęsi charakteryzuje się stosunkowo wysoką zawartością kwasu palmitynowego, wynoszącą ponad 20%. Badania nad metabolizmem cholesterolu i dane epidemiologiczne wiążą kwas palmitynowy z występowaniem choroby wieńcowej. Aby zminimalizować ryzyko chorób krążenia należy zapewnić przede wszystkim właściwe ilościowo spożycie oraz prawidłowy stosunek prozdrowotnych kwasów $\omega-6/\omega-3$ [7, 28]. Wykorzystanie olejów roślinnych, np. rzepakowego, o wysokiej zawartości kwasów *cis*-monoenurowych, odpowiednim stosunku kwasów $\omega-6/\omega-3$ i niskim udziale procentowym kwasu palmitynowego oraz ich przeestryfikowanie z tłuszczem drobiowym, może być realnym sposobem poprawy właściwości żywieniowych, reologicznych i funkcjonalnych tego tłuszczu. Ponadto, korzystną właściwością zarówno oleju rzepakowego, jak i tłuszczu gęsiego jest wysoka zawartość kwasu oleinowego, względnie stabilnego w procesach utleniania [9, 25].

Celem artykułu jest prezentacja przeprowadzonej pracy badawczo – doświadczalnej dotyczącej poprawy właściwości żywieniowych i funkcjonalnych tłuszczu gęsiego na drodze przeestryfikowania enzymatycznego z olejem rzepakowym.

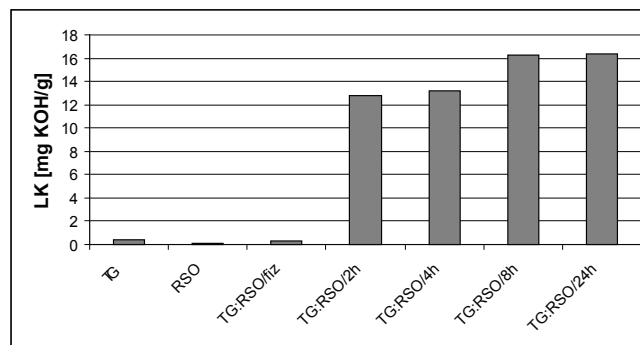
MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były mieszaniny tłuszczu gęsiego (TG) z olejem rzepakowym (RSO) o składzie wagowym 1:1. Tłuszcz gęsi sadelkowy pochodził z Zakładu Przetwórstwa Drobiowego w Suwałkach. Tłuszcz ten został odpowiednio oczyszczony i przygotowany do badań w laboratorium. Rafinowany bezerukowy olej rzepakowy „Kujawski” otrzymano z Zakładów Tłuszczowych „Kruszwica”. Mieszaniny przeestryfikowywano enzymatycznie w obecności preparatu Lipozyme RM IM (Novozymes – Dania) zawierającego lipazę z *Rhizomucor miehei* immobilizowaną na makroporowatej żywicy jonowymiennej. Lipaza ta jest specyficzna w stosunku do wiązań estrowych w pozycjach *sn-1,3* cząsteczek triacylogliceroli. Reakcja przeestryfikowania prowadzona była w 40°C przez 2, 4, 8 i 24 godziny. Preparat enzymatyczny dozowano na poziomie 8% względem masy tłuszczu. Zawartość wody w preparacie Lipozyme RM IM wynosiła 4% względem masy preparatu. W tłuszczu gęsim, oleju rzepakowym, ich mieszaninie fizycznej i produktach przeestryfikowania oznaczano liczbę kwasową metodą miareczkową [23] i zawartość frakcji polarnej metodą chromatografii kolumnowej [24]. We frakcjach triacylogliceroli wyizolowanych z surowców, mieszaniny wyjściowej i produktów przeestryfikowania oznaczano skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej (GLC) [22] oraz ich rozmieszczenie w pozycjach *sn-2* i *sn-1,3* triacylogliceroli metodą Brockerhoffa (selektywna enzymatyczna hydroliza TAG) [3,5].

WYNIKI I DISKUSJA

Przeestryfikowanie tłuszczów ma na celu modyfikację ich właściwości fizycznych i chemicznych. Głównym produktem reakcji jest frakcja triacylogliceroli (TAG). W procesie enzymatycznego przeestryfikowania zachodzą równocześnie dwie reakcje: hydroliza i estryfikacja. W związku z tym, obok frakcji triacylogliceroli pojawiają się również pewne ilości wolnych kwasów tłuszczowych (WKT), diacylogliceroli (DAG) i monoacylogliceroli (MAG), stanowiących

frakcję polarną. Na ilość i proporcje tych produktów mają wpływ parametry reakcji, w tym głównie zawartość wody w układzie i jej dostępność dla enzymu. Woda, nawet w minimalnej ilości jest niezbędna do stabilizacji właściwej struktury przestrzennej lipaz, bo warunkuje ich katalityczne właściwości [20]. Miara ilości uwolnionych w procesie hydrolizy kwasów tłuszczowych jest liczba kwasowa. Na rys. 1 przedstawiono wartości liczby kwasowej (LK) surowców i mieszaniny fizycznej przed i po przeestryfikowaniu.



Rys. 1. Liczba kwasowa tłuszczu gęsiego (TG), oleju rzepakowego (RSO), mieszaniny fizycznej (TG:RSO/fiz) (1:1 m/m) oraz produktów przeestryfikowania (TG:RSO/2h; TG:RSO/4h; TG:RSO/8h; TG:RSO/24h).

Fig. 1. Acid values of the raw goose fat (TG), rapeseed oil (RSO), starting mixture (TG:RSO/fiz) (1:1 w/w) and mixture after interesterification (TG:RSO/2h; TG:RSO/4h; TG:RSO/8h; TG:RSO/24h).

Źródło: Badania własne

Zarówno tłuszcz gęsi, jak i olej rzepakowy charakteryzowały się niską wartością LK, co świadczy o bardzo dobrej jakości surowców. W wyniku przeestryfikowania stwierdzono znaczący wzrost liczby kwasowej w stosunku do mieszaniny wyjściowej. Stosunkowo wysoki udział frakcji wolnych kwasów tłuszczowych w mieszaninie poreakcyjnej mógł być spowodowany niską temperaturą procesu, różną od temperatury gwarantującej maksimum aktywności transestryfikacyjnej użytej lipazy. Liczne badania dotyczące procesów prowadzonych w obecności enzymu z preparatu Lipozyme RM IM wskazują, że optymalna temperatura działania tego biokatalizatora mieści się w zakresie 60-70°C [13, 15, 26]. Zastosowanie w tej pracy temperatury 40°C miało na celu ochronę tłuszczu gęsiego – substratu o dość niskiej stabilności oksydacyjnej [11, 27].

Na podstawie wartości liczb kwasowych oraz wyników oznaczeń składu kwasów tłuszczowych w surowcach, mieszaninie fizycznej oraz w produktach przeestryfikowania została obliczona zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (tab.1). Kierunek zmian zawartości WKT w badanych tłuszczach jest podobny jak dla liczb kwasowych. W porównaniu z mieszaniną fizyczną, zawartość WKT w produktach reakcji była wyższa i wzrastała wraz z wydłużaniem czasu procesu. Po 8 i 24 godzinie reakcji zanotowano wartości WKT na poziomie 7,8%. W tym czasie ustalał się stan równowagi dynamicznej hydroliza – estryfikacja, a w konsekwencji ustabilizowanie się udziału WKT.

Tabela 1. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT), di- i monoacylogliceroli (MAG+DAG) oraz triacylogliceroli (TAG) w surowcach tłuszczu

czowych, mieszaninie fizycznej tłuszczu gęsiego i oleju rzepakowego TG:RSO (1:1 m/m) i produktach przeestryfikowania

Table 1. The free fatty acid (WKT), di- and monoacylglycerols (MAG+DAG) and triacylglycerols (TAG) contents for the goose fat (TG), rapeseed oil (RSO) and goose fat : rapeseed oil (1:1 w/w) mixture before and after interesterification

| Rodzaj tłuszczu | TG | RSO | TG:RSO fiz | TG:RSO 2h | TG:RSO 4h | TG:RSO 8h | TG:RSO 24h |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | | | | | | |
| WKT [%] | 0,2 ±0,02 | 0,1 ±0,01 | 0,2 ±0,02 | 6,1 ±0,61 | 6,3 ±0,63 | 7,8 ±0,78 | 7,8 ±0,78 |
| MAG+DAG [%] | 3,4 ±0,14 | 0,4 ±0,02 | 2,1 ±0,08 | 10,3 ±0,41 | 11,8 ±0,47 | 19,5 ±0,78 | 19,1 ±0,76 |
| TAG [%] | 96,4 ±3,86 | 99,5 ±3,98 | 97,7 ±3,91 | 83,6 ±3,34 | 81,9 ±3,28 | 72,7 ±2,91 | 73,1 ±2,92 |

Źródło: Badania własne

Za pomocą chromatografii kolumnowej surowce, mieszaninę wyjściową i przeestryfikowane tłuszcze rozdzielono na frakcję niepolarną (TAG) i frakcję polarną (FP). Na podstawie zawartości WKT oraz FP obliczono zawartość niepełnych acylogliceroli (tab.1). Porównując badane surowce, stwierdzono większy udział frakcji nietriacyloglicerolowej w tłuszczu zwierzęcym. Produkty przeestryfikowania wykazywały zwiększoną zawartość niepełnych acylogliceroli i związane z tym obniżenie wydajności triacylogliceroli w stosunku do mieszaniny nieprzeestryfikowanej. Najwięcej składników polarnych powstaje w pierwszym etapie reakcji, kiedy hydrolizowane są wiązania estrowe triacylogliceroli. Związki polarne pełnią rolę produktów pośrednich [19, 20]. W drugiej fazie reakcji następuje resynteza triacylogliceroli i zawartość frakcji polarnej obniża się. Według danych literaturowych [15, 19] poziom monoacylogliceroli w reakcjach przeestryfikowania jest bardzo niski (~1%) ze względu na wysoką reaktywność tych związków. W warunkach przeprowadzonych doświadczeń ilość składników polarnych osiągnęła maksimum po 8 godzinach reakcji.

Celem pracy było uzyskanie lipidów strukturyzowanych na bazie tłuszczu gęsiego o lepszej jakości żywieniowej w stosunku do wyjściowego substratu tłuszczowego. Synteza strukturyzowanych lipidów z tłuszczów zwierzęcych do zastosowania w żywności powinna zakładać obniżenie ilości długołańcuchowych nasyconych kwasów tłuszczowych (LC-SFA) z równoczesnym wzbogaceniem projektowanego tłuszczu w mono- (MUFA) i wielonienasycone kwasy tłuszczowe (PUFA) [17]. W tabeli 2 przedstawiono skład kwasów tłuszczowych matryc triacyloglicerolowych wyizolowanych z surowców tłuszczowych, mieszaniny fizycznej tłuszczu gęsiego i oleju rzepakowego oraz produktów jej przeestryfikowania.

Tabela 2. Skład głównych kwasów tłuszczowych we frakcjach TAG tłuszczu gęsiego (TG), oleju rzepakowego, mieszaniny wyjściowej tłuszczu gę-

siego i oleju rzepakowego (TG:RSO 1:1 m/m) oraz produktów jej przeestryfikowania po różnym czasie reakcji

Table 2. The major fatty acid compositions in the TAG fractions obtained from goose fat (TG), rapeseed oil (RSO), starting mixture TG:RSO (1:1 w/w) and interesterification products resulting after various reaction times

| Rodzaj kwasu tłuszczowego (n:m)* | TG | RSO | TG:RSO 1:1 | mieszanina przeestryfikowana | | | |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------------------------|------------|------------|------------|
| | | | | czas reakcji [h] | | | |
| | | | | 2 | 4 | 8 | 24 |
| 16:0 | 23,8 ±0,47 | 4,5 ±0,16 | 14,5 ±0,44 | 14,3 ±0,43 | 14,2 ±0,43 | 14,6 ±0,44 | 14,0 ±0,42 |
| 16:1 (9-cis) | 2,7 ±0,09 | 0,2 ±0,02 | 1,4 ±0,04 | 1,3 ±0,04 | 1,4 ±0,04 | 1,4 ±0,04 | 1,4 ±0,04 |
| 18:0 | 6,5 ±0,23 | 1,8 ±0,05 | 4,4 ±0,13 | 4,4 ±0,13 | 4,3 ±0,13 | 4,2 ±0,13 | 4,1 ±0,12 |
| 18:1 (9-cis) | 57,6 ±1,15 | 56,9 ±1,14 | 57,0 ±1,14 | 56,8 ±1,14 | 57,1 ±1,14 | 56,9 ±1,14 | 57,1 ±1,14 |
| 18:1 (9-trans) | 0,22 ±0,02 | - | 0,11 ±0,01 | 0,10 ±0,01 | 0,11 ±0,01 | 0,11 ±0,01 | 0,11 ±0,01 |
| 18:2 (all cis) | 7,9 ±0,24 | 19,5 ±0,58 | 13,7 ±0,41 | 13,9 ±0,42 | 13,7 ±0,41 | 13,6 ±0,41 | 14,0 ±0,42 |
| 18:3 (all cis) | 0,8 ±0,03 | 8,6 ±0,26 | 4,9 ±0,15 | 5,1 ±0,15 | 4,8 ±0,14 | 5,0 ±0,15 | 4,8 ±0,14 |
| 20:1 (9-cis) | - | 1,7 ±0,05 | 0,8 ±0,03 | 0,7 ±0,03 | 0,8 ±0,03 | 0,7 ±0,03 | 0,9 ±0,04 |
| M [g/mol]* | 268 | 264 | 286 | 268 | 267 | 267 | 267 |

* n – liczba atomów węgla w cząsteczce,

m – liczba wiązań podwójnych

** masa molowa hipotetycznego kwasu tłuszczowego

Źródło: Badania własne

Przeestryfikowanie tłuszczu gęsiego z olejem rzepakowym pozwoliło uzyskać produkty tłuszczowe o zwiększonej zawartości PUFA. Frakcje triacylogliceroli zmodyfikowanych lipidów zawierały 18,5-19,0% PUFA, podczas gdy w naturalnym tłuszczu gęsim ilość PUFA wynosiła 8,7%. Obniżona została zawartość LC-SFA – z ponad 30% w tłuszczu gęsim, do maksymalnie 18,1% w produkcie przeestryfikowania prowadzonego przez 24 godziny. Wartym odnotowania jest fakt, że dość wysoka zawartość MUFA w tłuszczu gęsim (ok. 60%) pozostała praktycznie niezmienną po reakcji przeestryfikowania, co jest korzystne z żywieniowego punktu widzenia. W badaniach tych potwierdzono, że przeestryfikowanie nie zmienia składu kwasów tłuszczowych. W triacyloglicerolach uzyskanych lipidów nie stwierdzono wzrostu zawartości izomerów *trans* kwasów tłuszczowych. Podobne tezy, dotyczące składu kwasów tłuszczowych i powstawania izomerów *trans* po przeestryfikowaniu, zostały dowiedzione w pracach innych autorów [8, 11].

Tabela 3. Skład głównych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn-1,3*) i wewnętrznej (*sn-*

2) triacylogliceroli (TAG) mieszaniny fizycznej TG:RSO (1:1 m/m) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn-2*

Table 3. The major fatty acid compositions and distributions among *sn-2* and *sn-1,3* positions for TAG isolated from a nonesterified mixture TG:RSO (1:1 w/w) and the per cent distribution of individual acids in the *sn-2* position

| Rodzaj kwasu tłuszczowego (n:m)* | Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] | Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach [%] | | Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycji <i>sn-2</i> ** [%] |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|------------------|---|
| | | <i>sn-2</i> | <i>sn-1,3</i> ** | |
| 16:0 | 14,5±0,44 | 7,4±0,22 | 18,1±0,45 | 17,0±0,51 |
| 16:1 (9-cis) | 1,4±0,04 | 1,2±0,04 | 1,6±0,05 | 28,6±0,86 |
| 18:0 | 4,4±0,13 | 2,2±0,07 | 5,2±0,16 | 16,7±0,50 |
| 18:1 (9-cis) | 57,0±1,14 | 58,2±1,16 | 56,4±1,13 | 34,0±1,02 |
| 18:2 (all cis) | 13,7±0,41 | 19,6±0,49 | 10,8±1,32 | 47,7±1,43 |
| 18:3 (all cis) | 4,9±0,15 | 7,5±0,26 | 3,6±0,13 | 51,0±1,53 |

* n – liczba atomów węgla w cząsteczce, m – liczba wiązań podwójnych

** [%] w *sn-1,3* = ((3x [%] w TAG) - ([%] w *sn-2*)):2; [%] w *sn-2* = ([%] w *sn-2*):(3x [%] w TAG)

Źródło: Badania własne

Tabela 4. Skład głównych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn-1,3*) i wewnętrznej (*sn-2*) triacylogliceroli (TAG) mieszaniny TG:RSO (1:1 m/m) przeestryfikowanej w czasie 8 godzin oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn-2*

Table 4. The major fatty acid compositions and distributions among *sn-2* and *sn-1,3* positions for TAG isolated from product of interesterification lasted 8 h of TG:RSO (1:1 w/w) and the per cent distribution of individual acids in the *sn-2* position

| Rodzaj kwasu tłuszczowego (n:m)* | Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] | Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach [%] | | Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycji <i>sn-2</i> ** [%] |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|------------------|---|
| | | <i>sn-2</i> | <i>sn-1,3</i> ** | |
| 16:0 | 14,6±0,44 | 7,6±0,23 | 18,1±0,45 | 17,4±0,52 |
| 16:1 (9-cis) | 1,4±0,04 | 1,1±0,03 | 1,6±0,05 | 28,2±0,85 |
| 18:0 | 4,2±0,13 | 2,0±0,06 | 5,3±0,16 | 15,9±0,48 |
| 18:1 (9-cis) | 56,9±1,14 | 58,3±1,17 | 56,2±1,12 | 34,2±1,03 |
| 18:2 (all cis) | 13,6±0,41 | 19,7±0,49 | 10,6±0,32 | 48,3±1,45 |
| 18:3 (all cis) | 5,0±0,15 | 7,4±0,26 | 3,8±0,13 | 49,3±1,48 |

* n – liczba atomów węgla w cząsteczce, m – liczba wiązań podwójnych

** [%] w *sn-1,3* = ((3x [%] w TAG) - ([%] w *sn-2*)):2; [%] w *sn-2* = ([%] w *sn-2*):(3x [%] w TAG)

Źródło: Badania własne

Tabela 5. Skład głównych kwasów tłuszczowych w po-

zycjach zewnętrznych (*sn-1,3*) i wewnętrznej (*sn-2*) triacylogliceroli (TAG) mieszaniny TG:RSO (1:1 m/m) przeestryfikowanej w czasie 24 godzin oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn-2*

Table 5. The major fatty acid compositions and distributions among *sn-2* and *sn-1,3* positions for TAG isolated from product of interesterification lasted 24 h of TG:RSO (1:1 w/w) and the per cent distribution of individual acids in the *sn-2* position

| Rodzaj kwasu tłuszczowego (n:m)* | Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%] | Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach [%] | | Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycji <i>sn-2</i> ** [%] |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|------------------|---|
| | | <i>sn-2</i> | <i>sn-1,3</i> ** | |
| 16:0 | 14,0±0,42 | 7,6±0,23 | 17,4±0,44 | 18,1±0,54 |
| 16:1 (9-cis) | 1,4±0,04 | 1,1±0,04 | 1,6±0,05 | 26,2±0,79 |
| 18:0 | 4,1±0,12 | 2,2±0,07 | 5,1±0,15 | 17,9±0,54 |
| 18:1 (9-cis) | 57,1±1,14 | 58,0±1,16 | 56,6±1,13 | 33,8±1,01 |
| 18:2 (all cis) | 14,0±0,42 | 19,5±0,49 | 11,2±0,34 | 46,4±1,39 |
| 18:3 (all cis) | 4,8±0,14 | 7,3±0,26 | 3,6±0,13 | 50,7±1,52 |

* n – liczba atomów węgla w cząsteczce, m – liczba wiązań podwójnych

** [%] w *sn-1,3* = ((3x [%] w TAG) - ([%] w *sn-2*)):2; [%] w *sn-2* = ([%] w *sn-2*):(3x [%] w TAG)

Źródło: Badania własne

Właściwości tłuszczów zależą nie tylko od składu kwasów tłuszczowych, ale także od rodzaju i struktury triacylogliceroli [6]. Znajomość rozmieszczenia kwasów tłuszczowych w poszczególnych pozycjach TAG jest ważna z wielu powodów. Między innymi daje ona możliwość projektowania tłuszczów o nowych, pożądanym właściwościach, np. reologicznych lub o zwiększonej odporności na utlenianie i polimeryzację, i jednocześnie wysokich wartościach żywieniowych. Rodzaj i struktura TAG decyduje o tym, jak tłuszcze są trawione i wchłaniane w organizmie człowieka. W związku z tym w pracy określono strukturę matrycy triacyloglicerolowych wyodrębnionych z mieszaniny fizycznej (tab.3) i produktów przeestryfikowania. W tabelach 4 i 5 przedstawiono wyniki dla wybranych produktów finalnych.

Mieszanina fizyczna tłuszczu gęsiego z olejem rzepakowym (1:1 m/m) charakteryzuje się największą zawartością kwasu oleinowego, który rozmieszczony jest równomiernie pomiędzy wszystkie pozycje w cząsteczkach TAG. Długołańcuchowe nasycone kwasy tłuszczowe – palmitynowy i stearynowy występują w głównej mierze w pozycjach skrajnych TAG (*sn-1,3*), natomiast kwasy polienowe zestryfikowane są przede wszystkim w pozycjach środkowych (*sn-2*).

Po przeestryfikowaniu w obecności preparatu Lipozyme RM IM struktura triacylogliceroli praktycznie nie zmieniała się. Udziały procentowe poszczególnych kwasów tłuszczowych w pozycjach *sn-2* uzyskanych tłuszczów strukturyzowanych są prawie identyczne jak w mieszaninie fizycznej. Przeestryfikowanie zachodziło zatem jedynie w obrębie pozycji zewnętrznych. Zaobserwowano nieznaczne różnice w zawartości kwasów tłuszczowych w pozycjach środko-

wych triacylogliceroli wynoszące mniej niż 1% po 8 godzinach procesu i sięgające maksymalnie 2,4% po 24 godzinach reakcji przeestryfikowania. Takie zaburzenia struktury TAG są najprawdopodobniej efektem migracji acyli kwasów tłuszczowych między pozycjami *sn*-1,3 i *sn*-2 niepełnych acylogliceroli. W rezultacie tworzą się *sn*-1,3 diacyloglicerole, z których nie mogą tworzyć się triacyloglicerole [4]. Czynnikiem zwiększającym prawdopodobieństwo wystąpienia migracji acyli są: długi czas reakcji, podwyższona temperatura procesu i duża zawartość wody w układzie reakcyjnym [21, 30, 31]. Pewne zmiany składu kwasów tłuszczowych w pozycji *sn*-2 TAG tłuszczów po przeestryfikowaniu preparatem Lipozyme RM IM zaobserwowali także autorzy innych prac [14, 10, 11].

WNIOSKI

1. Przeestryfikowanie enzymatyczne mieszaniny tłuszczu gęsiego z olejem rzepakowym o udziale 1:1 (m/m) spowodowało wzrost liczby kwasowej, zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji niepełnych acylogliceroli.
2. W odniesieniu do naturalnego tłuszczu gęsiego otrzymane lipidy strukturyzowane (TAG) charakteryzowały się obniżoną zawartością długołańcuchowych nasyconych kwasów tłuszczowych, natomiast wzbogacone zostały w wielonienasycone kwasy tłuszczowe.
3. Przeestryfikowanie nie spowodowało zmian w sumarycznym składzie kwasów tłuszczowych badanych produktów tłuszczowych.
4. Przeestryfikowanie z udziałem preparatu Lipozyme RM IM zachodziło jedynie w obrębie pozycji zewnętrznych triacylogliceroli, co potwierdziło *sn*-1,3 specyficzność użytej w doświadczeniach lipazy.
5. Niewielkie zmiany w zawartości kwasów tłuszczowych w pozycji *sn*-2 TAG spowodowane były najprawdopodobniej zachodzącymi w trakcie procesu modyfikacji reakcjami ubocznymi określanymi jako migracja acyli.

LITERATURA

- [1] **BATURA J., KARPIŃSKA M., BOJARSKA U. 1999.** Skład kwasów tłuszczowych tłuszczu mięśni piersiowych gęsi. Zeszyty Naukowe Przeglądu Hodowlanego, 45, 471-481.
- [2] **BIESIADA - DRZAZGA B. 2006.** Description of selected characteristics of muscle and fat tissue of 10-week white Koluda W31 geese. Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria, 5, 47-54.
- [3] **BROCKERHOFF H. 1965.** A stereospecific analysis of triglycerides. Journal of Lipid Research, 6, 10-15.
- [4] **CHANG H., XU X., MU H., NISSON J., ADLER - NISSEN J., HØY C.E. 2000.** Lipozyme IM – catalyzed interesterification for the production of margarine fats in a 1 kg scale stirred tank reactor. European Journal of Lipid Science and Technology, 102, 411-418.
- [5] **DROZDOWSKI B. 1974.** Wpływ budowy glicerydów i występujących w nich kwasów tłuszczowych na mechanizm hydrolizy enzymatycznej. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej. Chemia, 25, 3-86.
- [6] **DROZDOWSKI B. 2000.** Lipidy w: Chemia żywności, (red.) Sikorski Z.E., WNT, Warszawa.
- [7] **ECKEL R.H., BORRA S., LICHTENSTEIN A.H., YIN-PIAZZA S.Y. 2007.** Understanding the complexity of trans fatty acid reduction in the American diet. American Heart Association Trans Fat Conference. Report of the trans fat conference planning group. Circulation, 115, 2231-2246E.
- [8] **GRUCZYŃSKA E. 2012.** Przeestryfikowanie enzymatyczne w wytwarzaniu i stabilizacji lipidów strukturyzowanych zero trans do zastosowań wysokotemperaturowych. Rozprawy Naukowe i Monografie. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
- [9] **GUNSTONE F.D., PADLEY F.B. 1997.** Lipid technologies and applications. Marcel Dekker, New York.
- [10] **KIM I.H., YOON C.S., LEE K.W. 2001.** Transesterification of conjugated linoleic acid and tricaprylin by lipases in organic solvents. Food Research International, 43, 301-306.
- [11] **KOSTECKA M. 2008.** Charakterystyka mieszaniny tłuszczu drobiowego z olejem rzepakowym przed i po przeestryfikowaniu enzymatycznym. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 5, 257-272.
- [12] **KOSTECKA M., ŁOBACZ M. 2009.** Lipidy mięsa kurzego - tłuszcz nie(o)ceniony. Część I. Charakterystyka tłuszczu kurzego i wybrane metody modyfikacji. Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 1, 98-103.
- [13] **LAI O.M., GHAZALI H.M., CHO F., CHONG C.L. 2000.** Physical properties of lipase – catalyzed transesterified blends of palm stearin and anhydrous milkfat. Food Chemistry, 70, 215-219.
- [14] **LEDÓCHOWSKA E., DATTA I. 1995.** Enzymatyczne i chemiczne przeestryfikowanie mieszaniny oleju rzepakowego i stearyny palmowej. Tłuszcze Jadalne, 30 (4), 169-183.
- [15] **LEDÓCHOWSKA E., WILCZYŃSKA E. 1998.** Comparison of the oxidative stability of chemically and enzymatically interesterified fats. Fett / Lipid, 100 (8), 343-348.
- [16] **LEE K.T., AKOH C.C. 1998.** Structured lipids: Synthesis and applications. Food Reviews International, 14, 17-34.
- [17] **LEE K.T., FOGLIA T.A. 2000.** Synthesis, purification and characterization of structured lipids produced from chicken fat. Journal of the American Oil Chemists' Society, 77 (10), 1027-1034.
- [18] **LEE K.T., FOGLIA T.A. 2000.** Fractionation of chicken fat triacylglycerols: synthesis of structured lipids with immobilized lipases. Journal of Food Science, 65 (5), 826-831.
- [19] **MACRAE A.R. 1983.** Lipase – catalyzed interesterification of oils and fats. Journal of the American Oil Chemists' Society, 60 (2), 291-294.
- [20] **MARANGONI A.G., ROUSSEAU D. 1995.** Engineering triacyloglycerols: The role of interesterification. Trends in Food Science and Technology, 6, 329-335.

- [21] **MU H., XU X., HØY C.E. 1998.** *Production of specific – structured triacylglycerols by lipase – catalyzed interesterification in a laboratory – scale continuous reactor.* Journal of the American Oil Chemists' Society, 75 (9), 567-572.
- [22] **PN-ISO 5509: 2000.** *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.*
- [23] **PN-ISO 660: 2000.** *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.*
- [24] **PN-ISO 8420: 2004.** *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych.*
- [25] **PURDY R.H. 1985.** *Oxidative stability of high oleic sunflower and safflower oils.* Journal of the American Oil Chemists' Society, 62, 523-525.
- [26] **TARNOWSKA K., KOSTECKA M., KOWALSKI B., GRUCZYŃSKA E., KOWALSKA M. 2009.** *Improvement of nutritional quality of low-value animal fats by interesterification with rapeseed oil. ADVANCES IN RESEARCH AND TECHNOLOGY OF RAPESEED OIL, Monograph – part II.* (red.) Edward Szlyk, Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń, 109-128.
- [27] **TARNOWSKA K., KOSTECKA M., PIOTRKOWICZ A., ŁOBACZ M., KOWALSKI B. 2013.** *Interesterification of goose fat and rapeseed oil mixture using *Candida rugosa* lipase immobilized in alginate beads.* La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, XC, 95-105.
- [28] **WILLETT W.C., STAMPFER M.I., MANSON J.E., COLDITZ G.A., SPEIZER F.E., ROSNER B.A., SAMPSON L.A., HENNEKENS C.H. 1993.** *Intake of trans fatty acids and risk of coronary heart disease among women.* Lancet, 341, 581-585.
- [29] **WILLIS W.M., LENCKI R.W., MARANGONI A.G. 1998.** *Lipid modification strategies in the production and nutritionally functional fats and oils.* Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 38, 639-674.
- [30] **XU X., BALCHEN, S., HØY C.-E., ADLER-NISSEN J. 1998.** *Pilot batch production of specific-structured lipids by lipase-catalyzed interesterification: preliminary study on incorporation and acyl migration.* Journal of the American Oil Chemists' Society, 75, 301-308.
- [31] **XU X., SKANDS A.R.H., HØY C.-E., MU H., BALCHEN S., ADLER-NISSEN J. 1998.** *Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification: elucidation of acyl migration by response surface design.* Journal of the American Oil Chemists' Society, 75, 1179-1186.