

Stanisław Ptasznik, Małgorzata Jerzewska

Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego, Dział Przetwórstwa Tłuszczów w Warszawie

Olej rzepakowy jako źródło kwasów tłuszczowych nienasyconych w modyfikacji tłuszczu mlecznego

Rapeseed oil as a source of unsaturated fatty acids in the milk fat modification

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, tłuszcz mleczny, przeestryfikowanie, triacyloglicerole, struktura

Key words: rapeseed oil, milk fat, interesterification, triacylglycerols, structure

Celem pracy były badania nad wykorzystaniem oleju rzepakowego w procesie modyfikacji tłuszczu mlecznego. Zastosowano dwa surowce krajowe o odmiennej charakterystyce składu kwasów tłuszczowych – olej rzepakowy i tłuszcz mleczny. Olej rzepakowy zawiera około 90% kwasów tłuszczowych nienasyconych (mono- i polienowych) zaś tłuszcz mleczny około 70% kwasów nasyconych. Modyfikację przeprowadzono na drodze przeestryfikowania niekierowanego mieszaniny oleju rzepakowego i tłuszczu mlecznego w różnych wzajemnych proporcjach. W wyniku tego procesu nastąpiły zmiany w strukturze triacylogliceroli, a w konsekwencji zmiany właściwości reologicznych uzyskanego tłuszczu. Uzyskane wyniki badań wskazują na częściową eliminację kwasów tłuszczowych nasyconych z pozycji wewnętrznych *sn*-2 TAG TM i wprowadzenie w ich miejsce KT nienasyconych 18-węglowych z oleju rzepakowego, przy zachowaniu nienaruszonej struktury tych kwasów. W oparciu o informacje literaturowe można stwierdzić, że utworzone TAG wykazują mniejsze działanie hipercholesterolemiczne w porównaniu z TAG pochodzącymi z tłuszczu mlecznego.

The aim of this work were the investigations on the use of the rapeseed oil in the milk fat modification. In the work were used two raw materials with a different characteristic of fatty acids the rapeseed oil and milk fat. Rapeseed oil contains about 90% of unsaturated fatty acids (mono- and polienic) whereas milk fat about 70% of saturated fatty acids. Modification was made with the undirect interesterification of the mixture of rapeseed oil and milk fat in different proportions. The effect of this process was the restructuring of triacylglycerol and in consequence changes of reological properties of the obtained fat. The results indicate a partial elimination of saturated fatty acids in the internal position *sn*-2 TAG MF and introduction of unsaturated FA C-18 from rapeseed oil in this place, without destruction of the structure of these fatty acids. The literature information indicates that the new TAG show lower hipercholesterolemic properties compared with TAG from milk fat.

Wstęp

Celem pracy były badania nad otrzymywaniem tłuszczów o nowej strukturze triacylogliceroli (TAG), na drodze modyfikacji fizycznej i chemicznej tłuszczu mlecznego, z wykorzystaniem oleju rzepakowego jako źródła kwasów tłuszczowych nienasyconych, oraz określenie ich właściwości reologicznych.

Material i metody

W pracy zastosowano dwa surowce krajowe o odmiennych właściwościach — tłuszcz mleczny, zawierający ok. 70% kwasów tłuszczowych nasyconych i olej rzepakowy, zawierający ok. 90% kwasów tłuszczowych nienasyconych (mono-, dwu- i polienowych).

W badaniach laboratoryjnych stosowano następujące metody technologiczne:

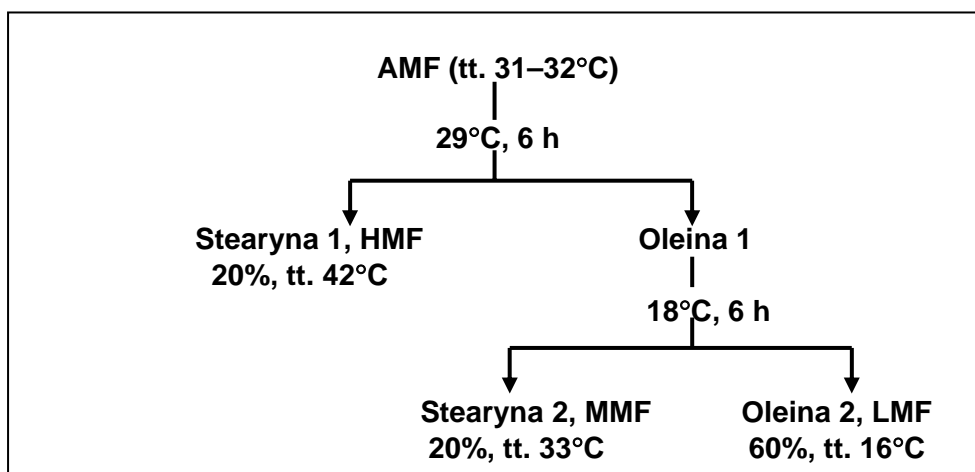
- frakcjonowaną krystalizację tłuszczu mlecznego, tzw. metoda „sucha”,
- mieszanie tłuszczów („blending”),
- przeestryfikowanie chemiczne z zastosowaniem katalizatora metanolanowego,
- filtracja i suszenie „próżniowe”.

Metody analityczne były następujące:

- oznaczanie zawartości fazy stałej, magnetyczny rezonans jądrowy — NMR, aparat Minispec PC-120 firmy Bruker,
- oznaczanie składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej, aparat firmy Hewlett-Packard,
- oznaczanie temperatury topnienia metodą kapilary otwartej,
- oznaczanie struktury triacylogliceroli przy pomocy lipazy trzustkowej,
- oznaczanie zawartości steroli i tokoferoli przy pomocy chromatografii gazowej i cieczowej.

Wyniki

W pierwszym etapie pracy uzyskano bezwodny tłuszcz mleczny (*anhydrous milk fat* — AMF) z masła krajowego (Zambrów, Ciechanów), a następnie w procesie frakcjonowanej krystalizacji, zgodnie ze schematem 1, uzyskano frakcje tłuszczu mlecznego — wysokotopliwą HMF o temperaturze topnienia 42°C (stearyna 1) i średniotopliwą MMF o temperaturze topnienia 33°C (stearyna 2).



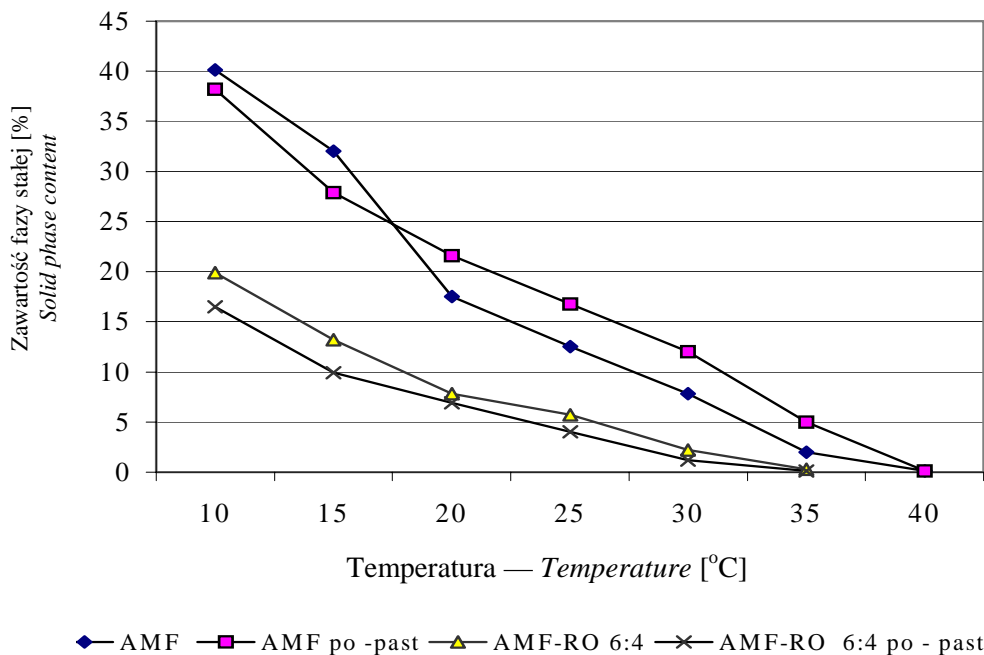
Schemat 1. Proces frakcjonowania „na sucho” tłuszczu mlecznego — *Dry fractionation of anhydrous milk fat (AMF)*

Uzyskane tłuszcze posłużyły do przeprowadzenia procesów przeestryfikowania zarówno bezpośrednio, jak i po sporządzeniu mieszanek z olejem rzepakowym w różnych proporcjach. Jednocześnie sprowadzono z Belgii (firma Corman) próby bezwodnego tłuszczu mlecznego (AMF) oraz frakcje tłuszczu mlecznego HMF i MMF, aby zastosować je w badaniach jako standardowe wzorce odniesienia.

Tabela 1

Zmiany zawartości fazy stałej w mieszanekach tłuszczowych przed i po przeestryfikowaniu (AMF – olej rzepakowy) — *Changes of the solid phase content of fat mixture before and after interesterification (AMF – rapeseed oil)*

AMF-RO Stosunek masowy <i>Mass ratio</i>	Zawartość fazy stałej przed/po przeestryfikowaniu [%] <i>Solid phase content before, after interesterification</i>						
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
8:2	28,0/27,5	22,0/16,8	13/10,8	9,0/7,9	4,1/3,8	0,2/0,1	–
7:3	24,0/21,8	17,5/14,1	9,8/9,0	6,8/6,6	3,6/2,5	0,2/0,1	–
6:4	19,9/16,5	13,2/9,9	7,8/6,9	5,7/4,0	2,2/1,2	0,3/0,1	–
5:5	16,2/12,1	10,0/6,8	6,7/3,4	3,8/2,1	1,8/0,9	0,1/0,1	–
4:6	11,5/6,8	6,8/3,2	4,0/1,8	1,9/0,1	0,8/0,0	0,1/0,0	–
3:7	7,8/4,2	4,6/2,2	2,6/1,0	2,0/0,1	0,5/0,0	0,1/0,0	–
2:8	3,6/3,0	2,5/1,6	1,8/0,6	1,2/0,1	0,1/0,0	0,1/0,0	–
AMF	40,1/38,2	32,0/27,9	17,5/21,6	12,5/16,8	7,8/12,0	2,0/5,0	0,1/0,1



Rys. 1. Zawartość fazy stałej w funkcji temperatury — *Solid phase content as a function of temperature*

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że przeestryfikowanie samego bezwodnego tłuszczu mlecznego prowadzi do uzyskania nowego tłuszczu o odmiennej charakterystyce topnienia, odznaczającej się niższą zawartością fazy stałej w zakresie temperatur od 10 do 18°C oraz wyższą zawartością fazy stałej w zakresie temperatur od 18 do 35°C. W przypadku przeestryfikowania mieszanek tłuszczu mlecznego i oleju rzepakowego w różnych proporcjach wagowych (tab. 1), stwierdzono generalne obniżenie zawartości fazy stałej w całym zakresie temperaturowych oraz spadek temperatur topnienia dla wszystkich sporządzonych mieszanek. Dalsze badania nad przeestryfikowaniem mieszanek frakcji stearynowej tłuszczu mlecznego (tt. 42°C) HMF i oleju rzepakowego w różnych wzajemnych proporcjach, wykazały generalnie obniżenie zawartości fazy stałej i temperatury topnienia. Badania struktury triacylogliceroli (TAG) metodą hydrolyzy przy użyciu lipazy trzustkowej wykazały, że nastąpiła częściowa eliminacja kwasów tłuszczowych nasyconych $C_{14:0}$ i $C_{16:0}$ z pozycji wewnętrznych *sn-2* triacylogliceroli, a równocześnie nastąpiło wprowadzenie w ich miejsce kwasów tłuszczowych 18-węglowych nienasyconych — oleinowego i linolowego z oleju rzepakowego, znajdujących się uprzednio w pozycjach *sn-1,3*. W wyniku

powyższego zjawiska nastąpiło korzystne obniżenie hipercholesterolemicznego działania kwasów tłuszczowych nasyconych znajdujących się w pozycjach wewnętrznych *sn-2* triacylogliceroli tłuszczu mlecznego (Gurr M.). Analizując zawartości steroli i tokoferoli (witamina E) przed i po procesie przeestryfikowania badanych mieszanek tłuszczów mlecznych i oleju rzepakowego stwierdzono, że w wyniku procesu przeestryfikowania zachodzą niewielkie zmiany idące w kierunku obniżenia substancji niezmydlających (SNZ). W przypadku tłuszczu przeestryfikowanego, AMF-RO 6:4, poziom tych substancji wynosił:

cholesterol — 116,5 mg/100 g,
brassikasterol — 31,3 mg/100 g,
kampesterol — 100,7 mg/100g,
β-sitosterol — 142,4 mg/100 g,
Δ-5-avenasterol — 5,8 mg/100 g,
α-tokoferol — 9,3 mg/100 g,
β+γ-tokoferol — 11,3 mg/100 g.

Wnioski

1. W wyniku przeestryfikowania uzyskano nowy typ tłuszczu o nowych właściwościach fizycznych i reologicznych, mogący znaleźć zastosowanie jako komponent do osnów tłuszczowych margaryn lub jako tłuszcz cukierniczy.
2. W wyniku przeestryfikowania mieszaniny został zachowany naturalny skład kwasów tłuszczowych cennych żywieniowo (mono-, dwu- i polienowe osiemnastowęglowe pochodzące z oleju rzepakowego).
3. Uzyskany tłuszcz przeestryfikowany odznacza się zmniejszonym działaniem hipercholesterolemicznym, w wyniku mniejszego udziału kwasów nasyconych w pozycjach wewnętrznych *sn-2* triacylogliceroli (Gurr 1992, Wolf 1994).
4. Wprowadzając olej rzepakowy jako komponent mieszanki z tłuszczem mlecznym wzbogacono otrzymany tłuszcz w substancje nietłuszczowe, cenne pod względem żywieniowym — sterole i tokoferole.
5. Wskazano nowy interesujący kierunek zagospodarowania krajowych surowców — masła i oleju rzepakowego.

Literatura

Banks W., Clapperton J.L., Ferrie M.E. 1976. The physical of milk fats of different chemical composition. J. Soc. Dairy Technol. 29: 86.

- Bornaz S., Fanni J., Parmentier M. 1993. Butter Texture: The prevalent Triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70: 1075.
- Chang J.M., Boylston T.D., Lin H., Luedecke L.O., Shultz T.D. 1994. Survey of the conjugated linoleic acid (CLA) content of dairy products. IFT Annual Meeting/Book of Abstracts. Abstract 12F-1: 35.
- Deffense E. 1987. Multi-step butteroil fractionation and spreadable butter. Sonderdruck aus Fett Wiss. Technol. Fat Sci. Technol. 13: 1.
- Deffense E. 1993. Milk fat fractionation today. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70: 1193.
- De Man J.M. 1963. Polymorphism in milk fat. *Dairy Sci. Abst.* 25: 219.
- Frede E. 1991. Interesterification. In Utilizations of Milkfat. Bull. No. 260, Int. Dairy Fed. P. 12.
- Grall D.S., Hartel R.W. 1992. Kinetics of butterfat crystallization, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69: 741.
- Gurr M. 1992. Saturated fatty acids and hypercholesterolemia: are all saturated acids equal? *Lipid Technol.* 4: 93.
- Jaworski J. 1995. w: Tłuszcz mlekowy w żywieniu człowieka. Materiały z konferencji naukowej, Olsztyn-Kortowo, 22-23 września, 5-20.
- Kaylegian K.E., Lindsay R.C. 1994. Handbook of Milkfat Fractionation Technology and Application, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1-50.
- Kaylegian K.E., Lindsay R.C. 1992. Performance of selected milkfat fractions in cold-spreadable butter. *J. Dairy Sci.* 75: 3307.
- Kemppinen A., Kaalo P. 1993. Fractionation of the Triacylglycerols of Lipase-Modified Butter Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70: 1203.
- Wolf R.L. 1994. Contribution of trans-18:1 acids from dairy fat to European diets. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71: 277-283.