

*Joanna Bryś, Magdalena Wirkowska-Wojdyła, Agata Górską,
Ewa Ostrowska-Ligęza, Magdalena Burek, Katarzyna Tarnowska*

SKŁAD I ROZMIESZCZENIE KWAŚÓW TŁUSZCZOWYCH W TRIACYLOGLICEROLACH ZAMIENNIKÓW TŁUSZCZU MLEKA KOBIECEGO

Katedra Chemii, Wydział Nauk o Żywności,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Kierownik: prof. dr hab. *E. Białecka-Florjańczyk*

Celem pracy była analiza składu kwasów tłuszczowych i ich rozmieszczenia w cząsteczkach triacylogliceroli zamienników tłuszczu mleka kobiecego uzyskanych na drodze przeestryfikowania mieszanin smalcu i oleju rzepakowego. W pracy porównano również właściwości produktów przeestryfikowania z tłuszczem mleka kobiecego.

Hasła kluczowe: zamienniki tłuszczu mleka kobiecego, smalec, olej rzepakowy
Key words: human milk fat substitutes, lard, rapeseed oil

Składnikiem o szczególnym znaczeniu fizjologicznym dla noworodków i niemowląt jest tłuszcz (1). Tłuszcz mleka kobiecego (HMF) charakteryzuje się specyficznym składem kwasów tłuszczowych oraz ich rozmieszczeniem w cząsteczkach triacylogliceroli (2). Według badań naukowych, to właśnie ta specyfika stereoizomeryczna triacylogliceroli obecnych w mleku kobiecym przyczynia się do zwiększenia absorpcji tłuszczu z pokarmu oraz zmniejszenia tworzenia się nierozpuszczalnych soli wapniowych i nadmiernego wydalania wapnia i magnezu z organizmu (3). Skład chemiczny mleka ludzkiego jest w pewnych granicach labilny. Zawartość niektórych składników chemicznych, w tym skład kwasów tłuszczowych, zmienia się w zależności od fazy laktacji, pory dnia czy też diety matki (4, 5). Specyficzną cechą HMF jest też to, że zawiera on wielonienasycone długołańcuchowe kwasy tłuszczowe (LCPUFA). Głównymi LCPUFA występującymi w tłuszczu mleka matki są: kwas eikozapentaenowy (EPA), dokozaheksaenowy (DHA) oraz arachidonowy (ARA). To właśnie te kwasy są odpowiedzialne za właściwy wzrost i mineralizację kości, a także za odpowiedni rozwój centralnego układu nerwowego. LCPUFA są również prekursorami prostaglandyn i eikozanoidów pełniących funkcje regulacyjne. Są one m.in. mediatorami reakcji immunologicznej, przepływu naczyniowego krwi i agregacji płytek (6).

Efektom intensywnych badań naukowych nad profilem poszczególnych kwasów tłuszczowych w mleku matki i ich specyficzną rolą w żywieniu niemowląt jest opracowanie nowoczesnych technologii produkcji mleka modyfikowanego do sztucznego żywienia niemowląt, w coraz większym stopniu upodobnionego do wzorca – po-

karmu naturalnego (1). Jednym ze sposobów modyfikacji tłuszczów jest przeestryfikowanie enzymatyczne, w którym jako katalizatory wykorzystywane są enzymy lipolityczne (7).

Celem pracy była analiza składu kwasów tłuszczowych i ich rozmieszczenia w cząsteczkach triacylogliceroli zamienników tłuszczu mleka kobiecego, uzyskanych poprzez przeestryfikowanie mieszanin smalcu i oleju rzepakowego oraz porównanie ich właściwości z tłuszczem mleka kobiecego.

MATERIAŁ I METODY

Przeestryfikowaniu enzymatycznemu w obecności preparatu Lipozyme RM IM, zawierającego immobilizowaną lipazę z *Rhizomucor miehei*, poddano mieszaninę smalcu (Zakład Mięsy Wierzejki) z olejem rzepakowym „Kujawski” (ZT „Kruszwica” S.A) zmieszanych w stosunku ilościowym odpowiednio 7:3. Proces modyfikacji enzymatycznej prowadzono przez 4, 8 i 24 h w temperaturze 70°C. Przeestryfikowanie w danych warunkach czasu i temperatury wykonywane było dwukrotnie. W tłuszczach przed i po przeestryfikowaniu oznaczono skład kwasów tłuszczowych oraz ich rozmieszczenie pomiędzy pozycje: środkową i zewnętrzne triacylogliceroli zgodnie z metodyką opisaną w publikacjach (8, 9). Skład kwasów tłuszczowych określano metodą chromatografii gazowej. Przed przystąpieniem do oznaczania składu kwasów tłuszczowych triacyloglicerole (TAG) przeprowadzane były w estry metylowe kwasów tłuszczowych poprzez zmydlenie i estryfikację metanolem. W celu określenia struktury TAG, tłuszcze poddawano hydrolizie z użyciem lipazy trzustkowej, specyficznej w stosunku do wiązań estrowych zajmujących pozycje sn-1,3. Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji testem Tukey’a przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Podczas procesu przeestryfikowania zmienia się struktura i skład triacylogliceroli, nie zmienia się natomiast naturalna budowa występujących w nich aktywnych biologicznie kwasów tłuszczowych (10). Biorąc pod uwagę wyniki dotyczące składu kwasów tłuszczowych w analizowanych tłuszczach (tabela I) można stwierdzić, iż niezależnie od czasu trwania procesu, produkty przeestryfikowania charakteryzowały się zbliżonym profilem kwasów tłuszczowych. We wszystkich tłuszczach modyfikowanych będących przedmiotem badań dominowały kwasy jednonienasycone (ok. 48%). Tłuszcze te zawierały również w znacznych ilościach nasycone kwasy tłuszczowe, które stanowiły łącznie ok. 37%. Produkty przeestryfikowania okazały się również bogatym źródłem kwasów wielonienasyconych (ok. 15%).

Porównując skład kwasów tłuszczowych uzyskanych produktów przeestryfikowania do HMF stwierdzono, że otrzymane tłuszcze modyfikowane nie odbiegają znacząco składem kwasów tłuszczowych od składu HMF. Głównym jednonienasyconym kwasem tłuszczowym obecnym w HMF jest kwas oleinowy. Ponad 40% wszystkich kwasów tłuszczowych w mleku kobiecym stanowią nasycone kwasy

tłuszczowe, z czego głównym przedstawicielem jest kwas palmitynowy. Wielonienasycone kwasy tłuszczowe występujące w HMF to przede wszystkim kwas linolowy i α -linolenowy (3). W produktach przeestryfikowania, podobnie jak w HMF, w największej ilości występowały: kwas oleinowy (44,9–45,2%), kwas palmitynowy (21,32–21,9%), kwas stearynowy (12,9–13,0%), kwas linolowy (12,16–12,4%) oraz kwas α -linolenowy (2,19–3,87%). Pomimo, iż otrzymane produkty przeestryfikowania nie zawierały cennych kwasów DHA, EPA i ARA, zawierały jednak prekursorzy tych kwasów. Kwasy takie jak DHA, EPA i ARA mogą bowiem powstać w organizmie człowieka na drodze przemian metabolicznych z kwasów takich jak kwas α -linolenowy oraz kwas linolowy (1).

Tabela 1. Skład kwasów tłuszczowych w otrzymanych produktach przeestryfikowania

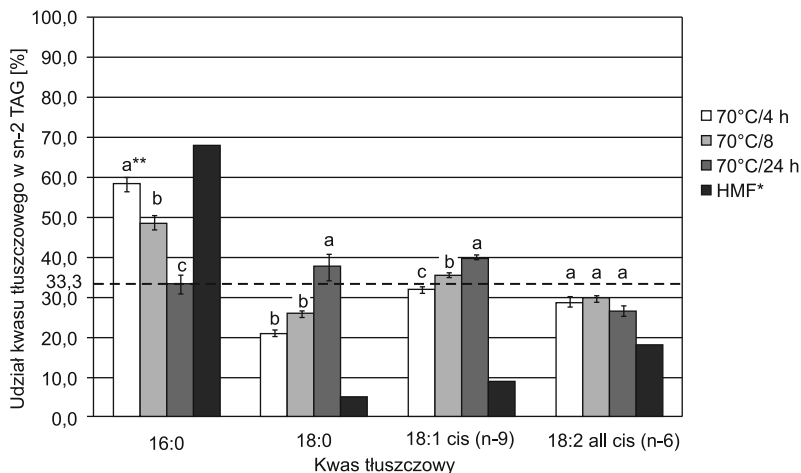
Table 1. The fatty acid composition of obtained interesterified products

Kwas tłuszczowy	Zawartość w tłuszczu [%]		
	Przeestryfikowanie w 70°C przez 4 h	Przeestryfikowanie w 70°C przez 8h	Przeestryfikowanie w 70°C przez 24 h
C10:0	0,08 ± 0,01 a*	0,07 ± 0,00 a	0,07 ± 0,00 a
C12:0	0,09 ± 0,01 a	0,09 ± 0,01 a	0,09 ± 0,01 a
C14:0	1,22 ± 0,01 a	1,24 ± 0,01 a	1,24 ± 0,01 a
C16:0	21,9 ± 0,1 a	21,32 ± 0,04 b	21,32 ± 0,04 b
C16:1 <i>cis</i> (n-7)	1,51 ± 0,02 a	1,53 ± 0,01 a	1,53 ± 0,01 a
C17:0	0,31 ± 0,01 a	0,32 ± 0,01 a	0,32 ± 0,01 a
C17:1 (n-7)	0,17 ± 0,01 a	0,18 ± 0,01 a	0,19 ± 0,01 a
C18:0	13,0 ± 0,2 a	12,9 ± 0,2 a	12,9 ± 0,2 a
C18:1 <i>cis</i> (n-9)	44,9 ± 0,4 a	45,18 ± 0,08 a	45,2 ± 0,1 a
C18:2 all <i>cis</i> (n-6)	12,16 ± 0,04 a	12,4 ± 0,1 a	12,4 ± 0,1 a
C18:3 all <i>cis</i> (n-3)	3,08 ± 0,01 a	3,16 ± 0,05 a	3,13 ± 0,01 a
C20:0	0,35 ± 0,01 a	0,32 ± 0,01 a	0,33 ± 0,01 a
C20:1 <i>cis</i> (n-11)	1,01 ± 0,01 a	1,02 ± 0,01 a	1,02 ± 0,01 a
C21:0	0,30 ± 0,01 a	0,30 ± 0,01 a	0,30 ± 0,02 a

* Wartości oznaczone tą samą literą w wierszach nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha=0,05$

Na właściwości tłuszczu wpływa nie tylko skład kwasów tłuszczowych, ale również rozmieszczenie kwasów w poszczególnych pozycjach TAG. Rozmieszczenie acyli w cząsteczkach TAG ma kluczowe znaczenie z żywieniowego punktu widzenia (11). Produkty przeestryfikowania charakteryzowały się specyficznym rozkładem kwasów tłuszczowych w cząsteczkach TAG (rycina 1). Na rozkład kwasów tłuszczowych istotny wpływ miał czas trwania procesu. Największy udział w pozycji sn-2 TAG produktów przeestryfikowania trwającego 4 i 8 h miał kwas palmitynowy (odpowiednio 58% i 49%). Pozycje sn-1,3 TAG tych produktów

zajmowały przeważnie nienasycone kwasy tłuszczowe tj. oleinowy i linolowy. Zaobserwowano również, że po 24 godzinach procesu rozkład kwasów tłuszczowych dąży do rozmieszczenia statystycznego pomiędzy pozycjami TAG.



* HMF – tłuszcz mleka kobycego. Źródło: Lien i wsp. 1997 (13).

** Udziały procentowe poszczególnych kwasów tłuszczowych oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha=0,05$

Ryc. 1. Rozkład kwasów tłuszczowych w TAG produktów przeestryfikowania

Fig. 1. Fatty acid distribution in TAG of interesterified products

Zawartość kwasu palmitynowego w mleku matki wynosi około 20% wszystkich kwasów tłuszczowych, z czego ponad 60% znajduje się w pozycji *sn-2* TAG (12). Produkty przeestryfikowania charakteryzowały się zatem podobnym rozmieszczeniem kwasów tłuszczowych w TAG do HMF. Najbardziej zbliżonym tłuszczem pod względem rozmieszczenia kwasów tłuszczowych w cząsteczkach TAG do HMF okazał się produkt przeestryfikowania trwającego 4 h.

WNIOSKI

1. Niezależnie od czasu trwania procesu produkty przeestryfikowania charakteryzowały się zbliżonym profilem kwasów tłuszczowym, który nie odbiegał znacząco od składu kwasów tłuszczowych w HMF.

2. Produkty przeestryfikowania zawierały cenne z punktu widzenia żywieniowego kwasy tłuszczowe, takie jak kwas linolowy i α -linolenowy.

3. Rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w TAG produktów przeestryfikowania było zbliżone do tego, które występuje w HMF.

4. Produkt przeestryfikowania mieszaniny smalcu i oleju rzepakowego trwającego 4 godziny charakteryzował się najbardziej zbliżonym składem i rozmieszczeniem kwasów tłuszczowych w cząsteczkach TAG do HMF.

5. Uzyskane zamienniki były zbliżone pod względem składu i rozkładu kwasów tłuszczowych do HMF, jednak nie zawierały niektórych cennych składników obecnych w HMF, takich jak np. kwas rumenowy (CLA), dokozaheksaenowy, eikozapentaenowy (DHA) czy też arachidonowy (ARA).

J. Bryś, M. Wirkowska-Wojdyła, A. Górską, E. Ostrowska-Ligeża,
M. Burek, K. Tarnowska

COMPOSITION AND DISTRIBUTION OF FATTY ACIDS IN TRIACYLGLYCEROLS
OF HUMAN MILK FAT SUBSTITUTES

S u m m a r y

The aim of the study was to analyze the composition of fatty acids and their distribution in the triacylglycerols of human milk fat substitutes obtained through interesterification of mixtures of lard and rapeseed oil. In the study the properties of interesterified products and human milk fat were also compared.

PIŚMIENNICTWO

1. *Stolarczyk A., Socha P.*: Tłuszcze w żywieniu niemowląt. *Nowa Ped.*, 2002; 3: 200-203. – 2. *Cichoń R., Stołyhwo A.*: Charakterystyka tłuszczów spożywczych dla dzieci. *Pediatr. Współcz. Gastroenterol. Hepatol. Żywnie Dziecka*, 1999; 1(2/3): 151-154. – 3. *Lopez-Lopez A., Castellote-Bargalló A.I., Campoy-Folgoso C., Rivero-Urgel M., Tormo-Carnice R., Infante-Pina D., Lopez-Sabater M.C.*: The influence of dietary palmitic acid triacylglyceride position on the fatty acid, calcium and magnesium contents of at term newborn faeces. *Early. Hum. Dev.*, 2001; suppl (65): 83-94. – 4. *Koletzko B., Rodriguez-Palmero M., Demmelmailr H.*: Physiological aspects of human milk lipids. *Early Hum. Dev.*, 2001, 65: 3-18. – 5. *Martysiak-Żurowska D.*: Content of odd-numbered carbon fatty acids in the milk of lactating women and in infant formula and follow-on formula. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2008, 7(2): 75-84. – 6. *Mojska H.*: Czy długołańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe powinny być zawarte w dietach dla niemowląt. *Pediatr. Współcz. Gastroenterol. Hepatol. Żywnie Dziecka*, 2001; 3(1): 37-40. – 7. *Bryś J., Wirkowska M., Górską A., Ostrowska-Ligeża E., Ciemniowska-Żytkiewicz H., Kowalska D.*: Próba uzyskania zamienników tłuszczu mleka kobiecego na drodze przeestryfikowania enzymatycznego. *Bromatol. Chem. Toksyk.*, 2015; 48(3): 265-269. – 8. *Bryś J., Wirkowska M., Górską A., Ostrowska-Ligeża E., Bryś A.*: Application of the calorimetric and spectroscopic methods in analytical evaluation of the human milk fat substitutes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014; 118: 841-848. – 9. *Ciemniowska-Żytkiewicz H., Pasini F., Verardo V., Bryś J., Koczoń P., Caboni M.F.*: 2014: Changes of the lipid fraction during fruit development in hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in Poland. *Eur. J. Lipid. Sci. Tech.*, 2015; 117: 710-717. – 10. *Bryś J., Wirkowska M., Górską A., Ostrowska-Ligeża E., Żubrzycka K.*: Charakterystyka lipidów strukturyzowanych otrzymanych na drodze przeestryfikowania tłuszczu mlecznego i koncentratu oleju rybiego. *Bromatol. Chem. Toksyk.*, 2012; 45(3): 477-481.
11. *Ziemlański Ś., Budzyńska-Topolowska J.*: Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe. *Wyd. Nauk. PWN. Warszawa*, 1991. – 12. *Jensen R.G.*: The lipids in human milk. *Prog. Lipid Res.*, 1996; 35(1): 53-92. – 13. *Lien E.L., Boyle F.G., Yuhas R., Tomorelli R. M., Quinlan P.*: The effect of triglyceride positional distribution of fatty acid absorption in rats, *J. Pediatr. Gastr. Nutr.*, 1997; 25: 167-174.

Adres: ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa