

Dr inż. Joanna BRYŚ
 Dr inż. Magdalena WIRKOWSKA
 Katedra Chemii, Wydział Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie

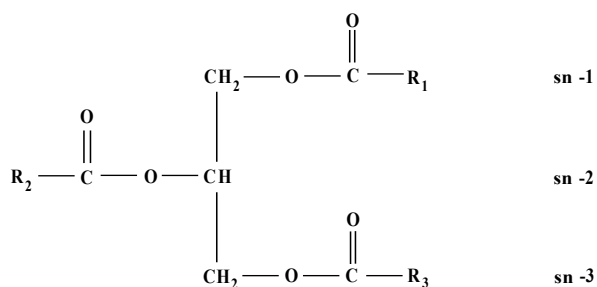
ZNACZENIE STRUKTURY TRIACYLOGLICEROLI W PROJEKTOWANIU LIPIDÓW STRUKTURYZOWANYCH®

Właściwości funkcjonalne i żywieniowe tłuszczów różnego pochodzenia zależą od rodzaju kwasów tłuszczowych i od ich rozmieszczenia w cząsteczkach triacylogliceroli. Znajomość struktury triacylogliceroli ważna jest przy programowaniu strukturyzowanych lipidów o założonych właściwościach fizycznych, reologicznych czy żywieniowych. Strukturyzowane triacyloglicerole są związkami chemicznymi o zmodyfikowanych w stosunku do naturalnych triacylogliceroli właściwościach żywieniowych i fizykochemicznych.

Słowa kluczowe: lipidy strukturyzowane, zamienniki tłuszczu mleka kobiecego, ekwiwalenty masła kakaowego.

WPROWADZENIE

Właściwości tłuszczów zależą nie tylko od składu kwasów tłuszczowych, lecz także od składu i struktury triacylogliceroli [13]. W tłuszczach roślinnych występuje od 5 do 15 różnych kwasów tłuszczowych, a tłuszcze zwierzęce zawierają ich kilkadziesiąt a nawet kilkaset. Każda z reszt kwasowych może zajmować w cząsteczce triacylogliceroli pozycje zewnętrzne 1 i 3, określane również jako *sn-1* i *sn-3*, albo też może być umiejscowiona w pozycji wewnętrznej 2 określanej jako *sn-2* (rys. 1) [10].



R1, R2, R3 – reszty acylowe kwasów tłuszczowych.

Rys. 1. Pozycje *sn-1*, *sn-2* i *sn-3* w cząsteczce triacyloglicerolu.

Zależnie od budowy chemicznej poszczególnych kwasów tłuszczowych oraz ich położenia w cząsteczkach triacylogliceroli istnieje ogromna ilość kombinacji, powodująca dużą różnorodność triacylogliceroli występujących w przyrodzie. Liczba możliwych triacylogliceroli z *n* różnych kwasów tłuszczowych jest równa n^3 , jeżeli uwzględnione są wszystkie izomery. Oznacza to, że dla 5 różnych kwasów tłuszczowych liczba możliwych triacylogliceroli wynosi 5^3 , czyli 125, natomiast dla 20 różnych kwasów – 8000. Według dostępnej literatury wiadomo, że w większości naturalnych tłuszczów liczba różnych triacylogliceroli osiąga 50 – 80% teoretycznie możliwych kombinacji triacylogliceroli [8, 10].

Celem artykułu jest przybliżenie charakterystyki tłuszczów różnego pochodzenia pod względem struktury

triacylogliceroli. Przedstawiono również wpływ rozmieszczenia kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli na metabolizm tych lipidów w organizmie człowieka. W artykule przedstawiono także możliwości uzyskania lipidów strukturyzowanych na drodze enzymatycznej modyfikacji.

METODY BADANIA STRUKTURY TRIACYLOGLICEROLI

Z uwagi na dużą liczbę triacylogliceroli występujących w przyrodzie badanie ich składu i struktury jest przedsięwzięciem niezmiernie trudnym. W zależności od tego, jakimi metodami badawczymi się posługiwano, na przestrzeni lat proponowano różne teorie struktury naturalnych triacylogliceroli. W miarę zgłębiania wiedzy o tłuszczach oraz wraz z postępem rozwoju stosowanych metod analiz zaproponowano hipotezę równomiernego rozkładu kwasów tłuszczowych, którą później zastąpiono teorią statystycznego rozkładu. Teoria ta mówi o statystycznym rozmieszczeniu kwasów tłuszczowych wewnątrz i pomiędzy wszystkimi cząsteczkami triacylogliceroli. Następnie, gdy okazało się, że zawartość całkowitej nasyconych triacylogliceroli jest na ogół mniejsza od przewidywanej, wysunięto teorię ograniczonej przypadkowości [10].

Obecnie w celu określenia struktury triacylogliceroli stosowane są najczęściej metody wykorzystujące regio- i stereospecyficzność enzymów – lipaz do selektywnego odszczepiania reszt acylowych z określonych pozycji triacylogliceroli. Pierwsze z nich pozwalają na oznaczenie składu kwasów tłuszczowych w pozycji *sn-2* triacylogliceroli i sumy kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych: *sn-1* i *sn-3*. W metodach tych wykorzystuje się zdolność lipazy trzustkowej ssaków do deacylacji triacylogliceroli w pozycjach zewnętrznych (*sn-1* i 3). Z tego względu, iż lipaza trzustkowa nie rozróżnia pozycji zewnętrznych przyjmuje się, że są one równocenne. W metodach wykorzystujących enzymy stereospecyficzne istnieje możliwość oznaczenia składu kwasów tłuszczowych w każdej z trzech pozycji triacylogliceroli oddzielnie [2, 6, 8].

Po raz pierwszy pełnej stereospecyficznej analizy triacylogliceroli dokonał Brockerhoff w 1965 roku. W pełnej analizie stereospecyficznej triacylogliceroli sposobem Brockerhoffa wykorzystuje się hydrolityczną stereospecyficzność

fosfolipazy A w stosunku do syntetycznych fosfolipidów otrzymanych z naturalnych triacylogliceroli [1, 2].

STRUKTURA TRIACYLOGLICEROLI TŁUSZCZÓW RÓŻNEGO POCHODZENIA

Rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli nie jest przypadkowe, lecz jest charakterystyczne dla danego rodzaju tłuszczu. Cechą charakteryzującą tłuszcz mleczny krowi i kobjęcy jest wysoka zawartość krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych, które w odróżnieniu od kwasów długołańcuchowych, charakteryzują się łatwą absorpcją i przyspieszonym metabolizmem [15]. Z kolei główne różnice w odniesieniu do tłuszczu między mlekiem krowim, a mlekiem matki dotyczą zawartości całkowitej i proporcji kwasów tłuszczowych nasyconych, jedno- i wielonienasyconych, udziału specyficznych kwasów tłuszczowych – szczególnie długołańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, cholesterolu oraz struktury stereoizometrycznej triacylogliceroli [11]. W tłuszczu mleka krowiego kwasy tłuszczowe nasycone długołańcuchowe (np. stearynowy – C 18:0) mają tendencje do zajmowania pozycji *sn-1*, podczas gdy krótkołańcuchowe (np. masłowy C 4:0) znajdują się w pozycjach *sn-3*, a średniołańcuchowe w pozycjach *sn-2*. Rozmieszczenie kwasów tłuszczowych, zwłaszcza mirystynowego (C14:0) i palmitynowego (C16:0), w triacyloglicerolach tłuszczu mleka kobjęcego jest unikatowe, ponieważ te właśnie nasycone kwasy tłuszczowe wykazują wyjątkową preferencję do obsadzania pozycji *sn-2* triacylogliceroli w proporcjach: 68% (C16:0) i 57% (C14:0). Skład i struktura triacylogliceroli smalcu są zbliżone do składu i struktury triacylogliceroli tłuszczu mleka kobjęcego. Prawie 80% kwasu palmitynowego zawartego w smalcu obsadza pozycje *sn-2*. Triacyloglicerole w olejach roślinnych mają natomiast odmienną strukturę stereospecyficzną. W olejach roślinnych pozycje zewnętrzne *sn-1,3* triacylogliceroli są zajmowane w przeważającej ilości przez kwasy nasycone, natomiast w pozycji wewnętrznej *sn-2* znajdują się głównie kwasy nienasycone osiemnastowę-głowe (w olejach tych około 70% kwasu linolowego – C 18:2 znajduje się w pozycji wewnętrznej) [4, 8]. W olejach rybich pozycje *sn-1,3* zajmują głównie kwasy monoenoowe natomiast w pozycji *sn-2* dominują kwasy polienoowe (eikozopentaenowy – C 20:5 i dokozaheksaenowy – C 22:6) oraz nasycone kwasy tłuszczowe (mirystynowy C 14:0 i palmitynowy C 16:0) [10].

METABOLIZM LIPIDÓW W ORGANIZMIE CZŁOWIEKA

Różnice w strukturze stereospecyficznego triacylogliceroli różnych tłuszczów mogą mieć swoje przełożenie na rodzaje produktów powstających w organizmie ludzkim w wyniku hydrolizy triacylogliceroli. Lipaza trzustkowa wykazuje bowiem specyficzną zdolność do odszczepiania kwasów tłuszczowych wyłącznie z pozycji skrajnych, tj. *sn-1* lub *sn-3*, co prowadzi do powstawania w jelicie cienkim *sn-2* monoacylogliceroli kwasów tłuszczowych.

Wspólną cechą charakterystyczną tłuszczu mlecznego wszystkich przeżuwaczy jest wysoka zawartość krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych. Krótkołańcuchowe kwasy

tłuszczowe, w odróżnieniu od kwasów długołańcuchowych, ulegają w organizmie człowieka, w procesie trawienia, bezpośrednio wchłanianiu do naczyń krwionośnych i stąd żyłą wrotną transportowane są do wątroby. Tłuszcze zawierające krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe mogą być zatem spożywane przez osoby z zaburzeniami wydzielania żółci oraz zaburzeniami czynności wydzielniczej trzustki, a także z pierwotnymi zespołami złego wchłaniania [15].

W przypadku tłuszczu mleka kobjęcego w wyniku hydrolizy triacylogliceroli prowadzonej przez lipazę trzustkową powstaje głównie *sn-2* monopalmitynian glicerolu, który jest w ponad 98% wchłaniany przez nasz organizm. Uwolnione natomiast w wyniku hydrolizy kwasy tłuszczowe, głównie mono- i dinienasycone oraz ich sole wapniowe, są dobrze wchłaniane w organizmie człowieka [3, 14].

Odmienna sytuacja występuje w naszym organizmie w przypadku hydrolizy triacylogliceroli olejów roślinnych. Uwolnione ze skrajnych pozycji wolne kwasy tłuszczowe, w większości nasycone kwasy tłuszczowe (C16:0; C18:0), są gorzej wchłaniane i jako takie reagują z wolnymi jonami Ca²⁺ tworząc nierozpuszczalne sole wapniowe, które następnie są wraz z kałem usuwane z organizmu [4].

LIPIDY STRUKTURYZOWANE

Strukturyzowane triacyloglicerole są związkami chemicznymi o zmodyfikowanych w stosunku do naturalnych triacylogliceroli właściwościach żywieniowych i fizykochemicznych. Strukturyzowane lipidy można otrzymać na drodze enzymatycznej modyfikacji (przeestryfikowania) z użyciem specyficznych lipaz. Przy odpowiednio dobranych substratach tłuszczowych i odpowiednich warunkach prowadzenia procesu przeestryfikowania, można otrzymać produkty o pożądanym składzie i rozkładzie kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli, a w konsekwencji uzyskać produkt o określonych i z góry zaplanowanych właściwościach fizycznych i chemicznych [7].

Struktura cząsteczek triacylogliceroli masła kakaowego charakteryzuje się tym, że w pozycjach zewnętrznych (*sn-1,3*) znajduje się kwas palmitynowy i stearynowy, zaś w pozycji wewnętrznej (*sn-2*) przeważnie kwas oleinowy. Podczas acydolizy tłuszczu zawierającego w pozycji wewnętrznej kwas oleinowy (przy użyciu lipazy *sn-1,3* regioselektywnej), kwasem palmitynowym lub stearynowym, następuje wbudowanie tych kwasów w pozycje zewnętrzne triacyloglicerolu, natomiast pozycja wewnętrzna (*sn-2*) pozostaje nienaruszona. Ekwiwalenty masła kakaowego można otrzymać, stosując jako substraty reakcji przeestryfikowania mieszaniny np.: oleiny palmowej i kwasu stearynowego, oleju z oliwek i całkowicie uwodornionego oleju bawełnianego, oleju słonecznikowego i kwasu stearynowego. Otrzymane w ten sposób nowe produkty mogą charakteryzować się lepszymi właściwościami topnienia i lepszą wytrzymałością na zmiany temperatury oraz są tańsze od naturalnego masła kakaowego [5, 9].

Zamienniki tłuszczu mleka matki można otrzymać stosując acydolizę tripalmitynianu nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Otrzymane triacyloglicerole będą cechowały się zbliżonym składem i rozkładem kwasów tłuszczowych do tych zawartych w mleku kobjęcym. Metoda ta jest obecnie rozwijana, np. produkt opracowany przez firmę Unilever o nazwie handlowej Betapol [3, 9, 12, 14].

Preparaty dietetyczne przeznaczone dla osób z zaburzeniami trawienia i wchłaniania lipidów mogą być również otrzymane na drodze przeestryfikowania enzymatycznego. Do tego celu stosuje się triacyloglicerole zawierające w swym składzie średniołańcuchowe kwasy tłuszczowe, głównie kaprylowy (8:0) i kaprynowy (10:0), np. z oleju kokosowego i oleju z ziaren palmowych. Kwasy te, w odróżnieniu od długołańcuchowych ulegają w organizmie bezpośredniemu wchłanianiu do naczyń krwionośnych, a stąd transportowane są żyłą wrotną do wątroby, omijając układ limfatyczny. W wątrobie jako źródło energii ulegają spalaniu podobnie jak węglowodany [9, 12]. Szczególnymi właściwościami żywieniowymi charakteryzują się lipidy otrzymane również na drodze przeestryfikowania enzymatycznego, których triacyloglicerole zawierają zarówno średniołańcuchowe kwasy tłuszczowe (8:0 i 10:0) w pozycji *sn*-1,3, jak i niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT) w pozycji *sn*-2. Są to lipidy *sn*, w których kwasy średniołańcuchowe szybko dostarczają potrzebną organizmowi energię, a NNKT są biologicznie aktywne. Stosowanie takich preparatów, pozwala na wyeliminowanie z diety dużych ilości zbędnego tłuszczu i polepszenie funkcji odpornościowych organizmu. Tego rodzaju tłuszcze otrzymuje się najczęściej na drodze acydolizy w obecności lipaz regioselektywnych. Substratami w reakcjach mogą być oleje rybne i kwas kaprynowy, różne oleje roślinne i kwasy kaprylowy, kaprynowy i in. [7, 12, 14].

Struktura triacylogliceroli ma również wpływ na właściwości fizyczne tłuszczów między innymi na temperaturę mięknienia, zawartość fazy stałej, strukturę krystaliczną oraz szybkość ich utlenienia i polimeryzacji [7]. Triacyloglicerole zawierające w cząsteczce obok nienasyconych lub średniołańcuchowych kwasów tłuszczowych, kwasy długołańcuchowe (C20 i dłuższe) np.: asymetryczne triacyloglicerole zawierające w cząsteczce dwa kwasy behenowe (22:0) i kwas oleinowy (18:1), powodują niezależnie od warunków krystalizacji powstanie stałej przezroczystej powłoki. W produktach czekoladowych zapobiega to powstawaniu wykwitów natomiast dodatek takiego tłuszczu do shorteningów stabilizuje te produkty oraz opóźnia proces rozdziału faz ciec-ciało stałe. Przykładem tłuszczu tego typu jest Bohenin, otrzymywany na drodze enzymatycznej interestryfikacji trioleinianu kwasem behenowym w obecności lipazy *sn*-1,3 regioselektywnej [7, 12].

Enzymatyczne przeestryfikowanie służy również do otrzymywania niskokalorycznych strukturyzowanych triacylogliceroli. Do tego celu wykorzystywane są krótko- i średniołańcuchowe kwasy tłuszczowe, charakteryzujące się mniejszą kalorycznością i niską tendencją do odkładania się w organizmie w postaci tłuszczu zapasowego oraz długołańcuchowe kwasy tłuszczowe, które są oporniej hydrolizowane i trudniej absorbowane. W 1992 roku firma Procter & Gamble Co. wprowadziła na rynek pierwszy strukturyzowany tłuszcz o nazwie Caprenin. Składa się on z kwasów średniołańcuchowych (8:0 i 10:0) oraz kwasu behenowego (22:0) i dostarcza zaledwie 5 kcal/g [12].

PODSUMOWANIE

Tłuszcz jest przede wszystkim źródłem energii dla naszego organizmu. Obok dostarczania energii jest on źródłem niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT), przede wszystkim kwasu linolowego i α -linolenowego, ich

długołańcuchowych metabolitów oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach. Jakość spożywanego przez nas tłuszczu zależy od składu kwasów tłuszczowych, a także od struktury stereospecyficznej triacylogliceroli i ma podstawowe znaczenie dla właściwego zbilansowania diety. Struktura triacylogliceroli odgrywa istotną rolę przede wszystkim w środkach spożywczych specjalnego przeznaczenia żywieniowego takich jak np.: produkty dla niemowląt i małych dzieci, czy też preparaty dietetyczne przeznaczone dla osób z zaburzeniami trawienia i wchłaniania lipidów. Nieodpowiednia budowa stereoisomeryczna triacylogliceroli w tych produktach może przyczynić się np.: do zmniejszenia absorpcji tłuszczu, co się wiąże ze stratą niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych, oraz do powstawania nierozpuszczalnych soli wapniowych i nadmiernego wydalania wapnia i innych soli z organizmu niemowląt.

Produkcja na drodze enzymatycznej modyfikacji lipidów strukturyzowanych stwarza możliwości uzyskania takich tłuszczów jak m.in. substytuty masła kakaowego, produkty imitujące tłuszcz mleka matki, czy też tłuszcze o zwiększonej wartości żywieniowej – zawierające w pozycjach zewnętrznych cząsteczek triacylogliceroli kwasy średniołańcuchowe, a w pozycji wewnętrznej niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe.

LITERATURA

- [1] BROCKERHOFF H. 1965. *A stereospecific analysis of triglycerides*. Journal of Lipid Research, 6, 10-15.
- [2] BROCKERHOFF H. 1971. *Stereospecific analysis of triglycerides*. Lipids, 6 (12), 942-956.
- [3] CHMURA M., STANIEWSKI B. 2001. *Przeestryfikowanie enzymatyczne jako metoda modyfikacji składu i właściwości tłuszczu mlekowego*. Przegląd mleczarski, 6, 271-275.
- [4] CICHON R., STOLYHO A. 1999. *Charakterystyka tłuszczów spożywczych dla dzieci*. *Pediatrica Współczesna. Gastroenterologia, Hepatologia i Żywnienie Dziecka*, 1 (2/3), 151-154.
- [5] GUNSTONE F. D. 1998. *Movements towards tailor-made fats*. Progress in Lipid Research, 5 (37), 277-305.
- [6] HAZUKA Z., LEDÓCHOWSKA E., JURKOWSKA A. 2003. *Porównanie metod oznaczania struktury triacylogliceroli z wykorzystaniem lipazy trzustkowej – metody Brockerhoffa i metody ISO*. Tłuszcze Jadalne, 38 (1-2), 31-41.
- [7] LEDÓCHOWSKA E. 1995. *Zastosowanie enzymatycznego przeestryfikowania do modyfikacji tłuszczów*. Tłuszcze Jadalne, 30 (2), 43-48.
- [8] LEDÓCHOWSKA E., HAZUKA Z., JURKOWSKA A. 2003. *Metody badania struktury triacylogliceroli*. Tłuszcze Jadalne, 38 (1-2), 19-30.
- [9] MARANGONI A. G., ROUSSEAU D. 1995. *Engineering triacylglycerols: The role of interesterification*. Trends in Food Science and Technology, 6 (10), 329-335.
- [10] PRACA ZBIOROWA. 2007. (red. Z. E. Sikorski): *Chemia żywności*. WNT, Warszawa.
- [11] STOLARCZYK A., SOCHA P. 2002. *Tłuszcze w żywieniu niemowląt*. Nowa Pediatria, 3, 200-203.

- [12] WILLIS W. M., MARANGONI A. G. 1999. *Biotechnological Strategies for the Modification of Food Lipids*. Biotechnology and Genetic Engineering Reviews, 16, 141-175.
- [13] WIRKOWSKA M., BORYŚ J. 2009. *Jakość frakcji lipidowej w ciastkach zbożowych*. Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, WSM, Warszawa, 2. 69-71.
- [14] XU X. 2000. *Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed reactions: a review*. European Journal of Lipid Science and Technology, 102 (4), 287-303.
- [15] ZIEMLAŃSKI Ś., BUDZYŃSKA-TOPOŁOWSKA J. 1991. *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa.

KNOWLEDGE OF THE STRUCTURE OF TRIACYLGLYCEROLS IN DESIGNING STRUCTURED LIPIDS

SUMMARY

Functional and nutritional properties of fats of different origins depend on the type of the fatty acids and their distribution in the triacylglycerols molecules. Knowledge of the structure of triacylglycerols is also important when planning structured lipids with desired physical, rheological and nutritional properties. Structured triacylglycerols are chemical compounds with modified nutritional and physico-chemical properties compared to natural triacylglycerols.

Key words: structured lipids, mimic human milk fat, cocoa butter equivalents.