

Dr inż. Katarzyna TARNOWSKA  
Dr inż. Joanna BRYŚ  
Dr inż. Magdalena WIRKOWSKA  
Dr inż. Eliza GRUCZYŃSKA  
Wydział Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie

## LIPIDY STRUKTURYZOWANE BOGATE W KWASY OMEGA-3 OTRZYMANE NA DRODZE ENZYMATYCZNEGO PRZEESTRYFIKOWANIA SMALCU®

*Celem przedstawionej w artykule pracy była próba uzyskania lipidów strukturyzowanych bogatych w kwasy omega-3 na drodze przeestryfikowania enzymatycznego smalcu. Produkty reakcji mogłyby znaleźć zastosowanie jako zamienniki tłuszczu mleka kobycego. Mieszanki smalcu, oleju rzepakowego i koncentratu oleju rybiego (Ropufa) przeestryfikowano w obecności preparatu enzymatycznego Lipozyme RM IM. Reakcję przeestryfikowania prowadzono w 50°C przez 2 godziny. W mieszaninach przed i po przeestryfikowaniu oznaczano liczbę kwasową, liczbę nadtlenkową, 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. Otrzymano lipidy (TAG) bogate w kwasy ω-3 (18:3, 20:5, 22:6). Ich zawartość w produktach tłuszczowych wynosiła od 2,8 do 4,4%. Skład kwasów tłuszczowych i struktura TAG przeestryfikowanych tłuszczów była zbliżona do składu i budowy triacylogliceroli tłuszczu mleka kobycego. Produkty przeestryfikowania charakteryzowały się zbliżonym do tłuszczu mleka kobycego udziałem procentowym kwasów tłuszczowych nasyconych, jednonienasyconych i wielonienasyconych. W porównaniu z mieszaninami wyjściowymi, stabilność oksydacyjna produktów przeestryfikowania uległa znacznemu obniżeniu.*

**Słowa kluczowe:** tłuszcz mleka matki, strukturyzowane lipidy, przeestryfikowanie enzymatyczne, smalec.

### WPROWADZENIE

Tłuszcze to jedno z najbardziej skoncentrowanych źródeł energii w naszym pożywieniu. Obok funkcji energetycznych pełnią one w organizmie ważną rolę strukturalną i ochronną. Są również źródłem i nośnikiem wielu substancji biologicznie czynnych, w tym witamin A, D, E, K i niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych [6]. Zastosowanie tłuszczów naturalnych, ze względu na ich właściwości i powszechną dostępność, jest różnorodne. Tłuszcze pozyskiwane wprost z surowców roślinnych bądź zwierzęcych nie zawsze spełniają oczekiwania konsumentów, toteż często konieczna jest ich modyfikacja mająca na celu poprawę ich jakości i funkcjonalności.

Jednym z nowocześniejszych sposobów modyfikacji tłuszczów jest przeestryfikowanie [21, 26]. W trakcie przeestryfikowania następuje zmiana pozycji grup acylowych zarówno wewnątrz, jak i pomiędzy różnymi cząsteczkami triacylogliceroli (TAG). Za pomocą tej reakcji można dokonać zmiany sposobu rozkładu kwasów tłuszczowych w triacyloglicerolach, uzyskując tłuszcze zmodyfikowane o pożądanych właściwościach fizycznych, chemicznych i sensorycznych. W wyniku przeestryfikowania zmienia się struktura i skład triacylogliceroli, ale nie zmienia się naturalna budowa występujących w nich kwasów tłuszczowych, co powoduje, że cenne biologicznie aktywne kwasy tłuszczowe pozostają nienaruszone [7, 9]. Modyfikowanie lipidów polegające na procesie przeestryfikowania może być prowadzone w obecności katalizatorów chemicznych i biologicznych [13]. Szczególnie interesujące efekty można uzyskać stosując jako katalizatory procesu enzymy lipolityczne. Selektywność lipaz

pozwała na wprowadzenie pożądanych kwasów tłuszczowych w ściśle określone pozycje triacylogliceroli i otrzymanie produktów tłuszczowych o niespotykanej w przyrodzie strukturze i charakterystyce. Poza tym przeestryfikowanie enzymatyczne przebiega z dostateczną szybkością w łagodnych warunkach [9, 13], co jest szczególnie ważne gdy substratem w reakcji są charakteryzujące się bardzo niską stabilnością oksydacyjną długołańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe (LC-PUFA).

Niemowlęta i małe dzieci są szczególną grupą konsumentów, dla których produkty żywnościowe powinny zawierać odpowiedniej jakości składniki odżywcze. Składnikiem o szczególnym znaczeniu fizjologicznym dla niemowląt i małych dzieci jest tłuszcz [27]. Chociaż mleko matki uważa się za najlepsze pożywienie dla zdrowych niemowląt, to jednak coraz częściej stosuje się w zastępstwie lub jako uzupełnienie mleko modyfikowane. Skład mleka modyfikowanego oparty jest głównie na bazie mleka krowiego, które zostaje upodobnione (zhumanizowane) do modelu mleka kobycego [1, 28]. Podobnie jak w mleku kobiecym w mlekach modyfikowanych należy uzyskać nie tylko taką samą zawartość tłuszczu, ale przede wszystkim odtworzyć zbliżony profil kwasów tłuszczowych (proporcję kwasów nasyconych do jedno- i wielonienasyconych, udziału specyficznych kwasów tłuszczowych) oraz, to co najtrudniejsze, budowę przestrzenną cząsteczek triacylogliceroli [27].

Skład kwasów tłuszczowych w tłuszczu mleka kobycego jest bardzo istotny, ponieważ każdy z kwasów tłuszczowych, szczególnie tych długołańcuchowych i wielonienasyconych, spełnia swoistą rolę w dynamicznie rozwijającym się organizmie niemowlęcia [12]. Ponad 40% wszystkich kwasów tłuszczowych w mleku kobiecym stanowią nasycone kwasy tłuszczowe, z czego głównym przedstawicielem jest kwas

palmitynowy. Głównym jednonienasyconym kwasem tłuszczowym obecnym w mleku jest kwas oleinowy. Ogólną ilość kwasów jednonienasyconych szacuje się na około 40% ze wszystkich kwasów tłuszczowych [11]. Wielonienasycone kwasy tłuszczowe to przede wszystkim kwas linolowy z szeregu omega-6 i  $\alpha$ -linolenowy z szeregu omega-3 [12]. W mleku kobiecym występują kwasy, których nie zawiera żadne inne mleko, określane mianem długołańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (LC-PUFA- Long Chain Polyunsaturated Fatty Acids) i są to m.in. kwas arachidonowy (AA) i kwas dokozaheksaenowy (DHA) [22]. Te kwasy są niezbędne we wczesnym okresie rozwoju organizmu, zwłaszcza w rozwoju tkanek i narządów takich jak mózg, siatkówka oka. LC-PUFA są również prekursorami prostaglandyn i eikozanoidów pełniących funkcje regulacyjne, m.in. są mediatorami reakcji immunologicznej, przepływu naczyniowego krwi i agregacji płytek [14].

Głównie ze względu na sposób trawienia i wchłaniania kwasów tłuszczowych w organizmie dziecka istotny jest nie tylko sam ich skład w TAG, ale przede wszystkim struktura stereospecyficzna TAG. Rozmieszczenie kwasów tłuszczowych, zwłaszcza nasyconych – mirystynowego (C14:0) i palmitynowego (C16:0) w cząsteczkach triacylogliceroli tłuszczu mleka kobiecego jest unikatowe, ponieważ te właśnie kwasy wykazują wyjątkową preferencję do zajmowania pozycji środkowych w TAG. Udział kwasu palmitynowego i mirystynowego w pozycjach *sn*-2 triacylogliceroli tłuszczu mleka kobiecego wynosi odpowiednio: 68% (C16:0) i 57% (C14:0) [3,4].

Skład i struktura triacylogliceroli smalcu są zbliżone do składu i struktury tłuszczu mleka kobiecego, prawdopodobnie ze względu na bardzo podobny metabolizm lipidów u człowieka i u świni [4]. Prowadząc przeestryfikowanie smalcu lipidami zawierającymi niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe istnieje możliwość otrzymania substytutów tłuszczu mleka kobiecego. Najczęściej stosowanym donorem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych jest olej sojowy [15, 23 - 25, 31].

**Celem artykułu jest prezentacja próby uzyskania lipidów strukturyzowanych bogatych w kwasy omega-3 na drodze przeestryfikowania enzymatycznego smalcu z olejem rzepakowym i koncentratem oleju rybiego. Produkty reakcji mogłyby znaleźć zastosowanie jako zamienniki tłuszczu mleka kobiecego.**

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były mieszaniny smalcu, oleju rzepakowego i koncentratu oleju rybiego Ropufa '30' n-3 o następującym udziale procentowym składników:

- 70% smalec (L) + 20% olej rzepakowy (RSO) + 10% koncentrat Ropufa '30' (Ropufa) – (70L)
- 80% smalec + 15% olej rzepakowy + 5% koncentrat Ropufa '30' – (80L).

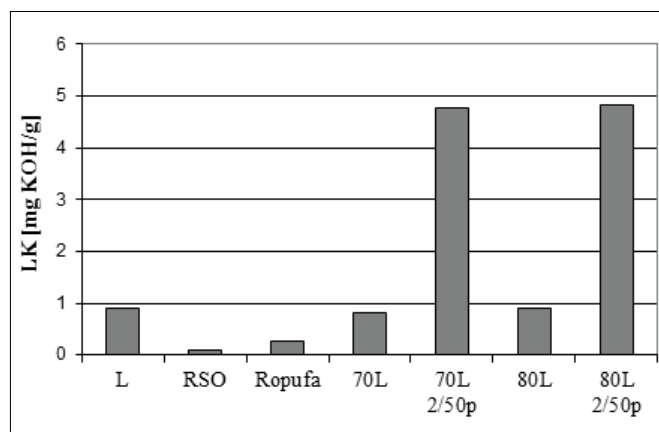
Smalec pochodził z Zakładów Przetwórstwa Mięsnego „Amigo” z Łubnicy, natomiast olej rzepakowy, bezerukowy z Zakładów Tłuszczowych „Kruszwica”. Koncentrat Ropufa '30' n-3 firmy Roche zawiera min. 30% kwasów tłuszczowych n-3 (EPA i DHA); stabilizowany jest fabrycznie zestawem przeciwutleniaczy: palmitynianem askorbylu, tokoferolem i lecytyną.

Mieszaniny przeestryfikowywano enzymatycznie w obecności preparatu Lipozyme RM IM (Novozymes – Dania) zawierającego lipazę z *Rhizomucor miehei* osadzoną (immobilizowaną) na makroporowatej żywicy jonowymiennnej. Lipaza ta jest specyficzna w stosunku do wiązań estrowych w pozycji *sn*-1,3 cząsteczek triacylogliceroli. Reakcja przeestryfikowania prowadzona była w 50°C przez 2 godziny. Preparat enzymatyczny był dozowany na poziomie 10% względem masy tłuszczu. Zawartość wody w preparacie Lipozyme RM IM wynosiła 2% względem masy preparatu.

W smalcu, oleju rzepakowym, koncentracie Ropufa '30', ich mieszaninach fizycznych (70L i 80L) i produktach przeestryfikowania (70L 2/50p i 80L 2/50p) oznaczano metodą miareczkową liczbę kwasową [18] i liczbę nadtlenkową [16] oraz zawartość frakcji polarnej metodą chromatografii kolumnowej [19]. We frakcjach triacylogliceroli wyizolowanych z surowców, mieszanin wyjściowych i produktów ich przeestryfikowania oznaczano skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej (GLC) [17] oraz ich rozmieszczenie w pozycjach *sn*-2 i *sn*-1,3 triacylogliceroli metodą Brockerhoffa (selektywna enzymatyczna hydroliza TAG) [2, 5].

## WYNIKI I DYSKUSJA

Przeestryfikowanie tłuszczów ma na celu modyfikację ich właściwości fizycznych i chemicznych. Głównym produktem reakcji jest frakcja triacylogliceroli (TAG). Po przeestryfikowaniu obok frakcji triacylogliceroli pojawiają się również pewne ilości wolnych kwasów tłuszczowych (WKT), diacylogliceroli (DAG) i monoacylogliceroli (MAG), stanowiących frakcję polarną. Na rys.1 przedstawiono wartości liczby kwasowej (LK) surowców, mieszanin fizycznych przed i po przeestryfikowaniu.



**Rys. 1.** Liczba kwasowa smalcu (L), oleju rzepakowego (RSO), koncentratu Ropufa '30', mieszanin fizycznych (70L, 80L) oraz przeestryfikowanych (2/50p), (badania własne).

Zarówno koncentrat Ropufa '30', który jest głównie mieszaniną TAG oraz olej rzepakowy charakteryzował się niską wartością LK, co świadczy o bardzo dobrej jakości tego surowca. Nie stwierdzono przekroczenia wartości zalecanych w normie [20]. Znaczny udział procentowy smalcu w mieszaninach wyjściowych spowodował wzrost wartości LK.

**Tabela 1.** Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT), di- i monoacylogliceroli (MAG+DAG) oraz triacylogliceroli (TAG) w surowcach tłuszczowych, mieszaninach wyjściowych i przeestryfikowanych (badania własne)

Rodzaj tłuszczu Oznaczenia	L	RSO	Ropufa	70L	80L	70L 2/50p	80L 2/50p
WKT [%]	0,6	0,1	0,1	0,4	0,4	2,3	2,4
MAG+DAG [%]	1,7	0,5	0,1	0,7	0,8	4,2	5,2
TAG [%]	97,7	99,4	99,8	98,9	98,8	93,5	92,4

**Tabela 2.** Skład ważniejszych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn-1,3*) i wewnętrznej (*sn-2*) triacylogliceroli (TAG) produktu przeestryfikowania mieszaniny zawierającej 70% smalcu (70L 2/50p) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn-2* (badania własne)

Rodzaj kwasu tłuszczowego	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>	
14:0	1,5	2,8	0,9	60,8
16:0	22,6	53,1	7,4	78,2
16:1 (9c)	1,7	2,1	1,6	40,3
18:0	13,7	13,9	13,7	33,7
18:1 (9c)	42,1	19,0	53,6	15,1
18:2 (all cis)	12,4	7,5	14,9	20,1
18:3 (all cis)	2,3	1,6	2,7	22,9
20:1 (9c)	1,4	-	2,8	-
20:5	0,8	-	1,6	-
22:6	1,3	-	2,6	-

W wyniku przeestryfikowania stwierdzono ponad 5-krotny wzrost liczby kwasowej w stosunku do mieszanin wyjściowych. Zwiększenie wartości LK, a tym samym zawartości wolnych kwasów tłuszczowych wywołane procesem przeestryfikowania zostało zaobserwowane wcześniej w badaniach prowadzonych dla innych reagentów tłuszczowych [29, 30]. Na podstawie liczb kwasowych oraz wyników oznaczeń składu kwasów tłuszczowych w surowcach, mieszaninach fizycznych oraz w produktach ich przeestryfikowania została obliczona zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (tab.1). Bezwzględna różnica pomiędzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń wolnych kwasów tłuszczowych nie przekraczała 3% wartości średniej tych wyników, co jest zgodne z Polską Normą [18]. Kierunek zmian zawartości WKT w badanych tłuszczach jest podobny jak dla liczb kwasowych.

Za pomocą chromatografii kolumnowej surowce, mieszaniny wyjściowe i przeestryfikowane tłuszcze rozdzielono na frakcję niepolarną (TAG) i frakcję polarną. W przypadku oznaczeń zawartości związków polarnych bezwzględne różnice pomiędzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie były większe niż 1%. Na podstawie zawartości WKT oraz frakcji polarnej obliczono zawartość niepełnych acylogliceroli (tab.1). Wśród badanych surowców największy udział frakcji nietriacyloglicerolowej zawierał smalec.

Produkty przeestryfikowania wykazywały zwiększoną zawartość niepełnych acylogliceroli i związane z tym obniżenie wydajności triacylogliceroli w stosunku do mieszanin nieprzeestryfikowanych.

Celem pracy było uzyskanie lipidów strukturyzowanych bogatych w kwasy tłuszczowe omega-3, które poprzez skład i strukturę triacylogliceroli mogłyby mieć zastosowanie jako zamienniki tłuszczu mleka kobecego (HMF). W związku z tym w surowcach oraz mieszaninach przed i po przeestryfikowaniu określano strukturę wyodrębnionych z nich matryc triacyloglicerolowych. W niniejszej pracy, ze względu na dużą liczbę uzyskanych wyników, zaprezentowano wybrane rezultaty. Procentowy skład kwasów tłuszczowych we frakcji TAG oraz rozkład tych kwasów w poszczególnych pozycjach triacylogliceroli mieszanin przeestryfikowanych przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Głównymi składnikami tłuszczów przeestryfikowanych są: kwas palmitynowy, stearynowy, oleinowy i linolowy. Kwas palmitynowy zajmuje głównie pozycję środkową triacylogliceroli. Kwas stearynowy w mieszaninie zawierającej 70% smalcu rozmieszczony jest statystycznie (33,7%), natomiast w produkcie przeestryfikowania mieszaniny 80L wykazuje nieznaczną preferencję w kierunku estryfikacji pozycji *sn-1* i *sn-3*. Kwasy oleinowy i linolowy występują w głównej mierze w pozycjach skrajnych cząsteczek TAG.

**Tabela 3.** Skład ważniejszych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn*-1,3) i wewnętrznej (*sn*-2) triacylogliceroli (TAG) produktu przeestryfikowania mieszaniny zawierającej 80% smalcu (80L 2/50p) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn*-2 (badania własne)

Rodzaj kwasu tłuszczowego	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%]	Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach [%]		Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycji <i>sn</i> -2 [%]
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
14:0	1,4	2,7	0,8	62,4
16:0	24,3	60,1	6,5	82,3
16:1 (9c)	1,7	2,0	1,5	39,9
18:0	15,5	11,7	17,4	25,1
18:1 (9c)	41,5	16,5	54,0	13,3
18:2 (all cis)	11,6	5,9	14,4	17,0
18:3 (all cis)	1,8	1,1	2,1	20,9
20:1 (9c)	1,2	-	2,4	-
20:5	0,4	-	0,8	-
22:6	0,6	-	1,2	-

**Tabela 4.** Skład ważniejszych kwasów tłuszczowych w pozycjach zewnętrznych (*sn*-1,3) i wewnętrznej (*sn*-2) triacylogliceroli (TAG) tłuszczu mleka kobycego (HMF) oraz udział poszczególnych kwasów w pozycjach *sn*-2

Rodzaj kwasu tłuszczowego	Skład kwasów tłuszczowych w TAG [%]	Skład kwasów tłuszczowych w pozycjach [%]		Udział danego kwasu tłuszczowego w pozycji <i>sn</i> -2 [%]
		<i>sn</i> -2	<i>sn</i> -1,3	
12:0	4,9	5,3	4,7	36,1
14:0	6,6	11,2	4,3	56,6
16:0	21,8	44,8	10,3	68,5
18:0	8,0	1,2	11,4	5,0
18:1 (9c)	33,9	9,2	46,3	9,0
18:2 (all cis)	13,2	7,1	16,3	17,9

Źródło: Lien E.L., Boyle F.G., Yuhas R., Tomorelli R.M., Quinlan P. 1997.

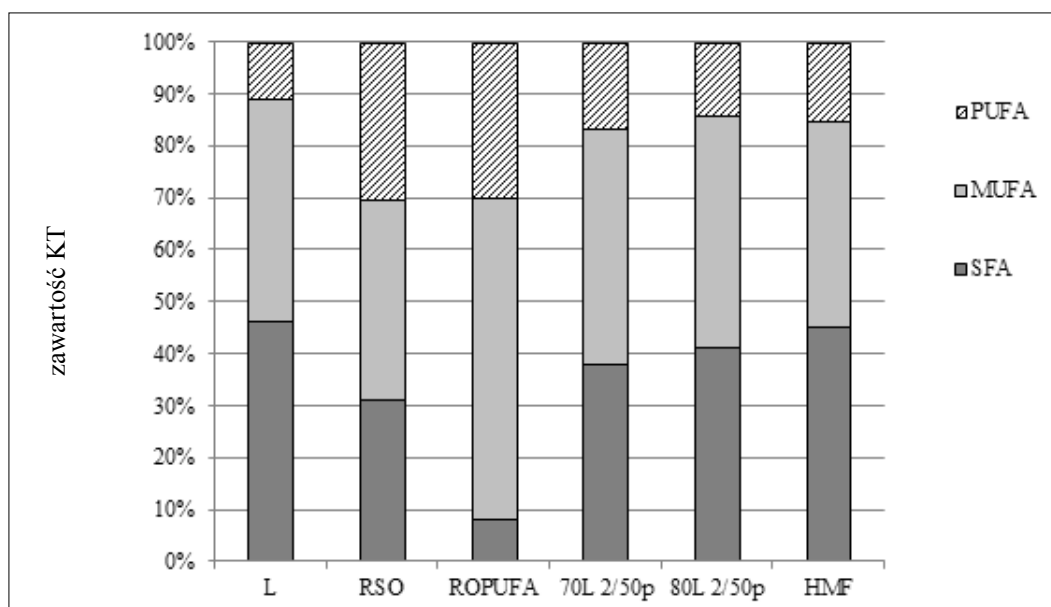
Otrzymane lipidy (TAG) są bogate w kwasy omega-3 (18:3, 20:5, 22:6). Ich zawartość w mieszaninie o mniejszej zawartości smalcu (70L 2/50p) wynosiła 4,4%, natomiast zmodyfikowana mieszanina 80L 2/50p zawierała 2,8% tych kwasów.

Profil kwasów tłuszczowych oraz struktura stereospecyficzna triacylogliceroli uzyskanych tłuszczów jest zbliżona do składu i budowy TAG tłuszczu mleka kobycego (tab.4).

Kwasy nasycone (C14:0, C16:0) zajmują głównie pozycję środkową, natomiast kwas 18:1 c9 i wielonienasycone kwasy tłuszczowe zestryfikowane są głównie w pozycjach zewnętrznych. Podobieństwo badanych tłuszczów do tłuszczu mleka kobycego znajduje potwierdzenie także w proporcjach kwasów tłuszczowych nasyconych (SFA), jednonienasyconych (MUFA) i wielonienasyconych (PUFA) przedstawionych na rys. 2. Do układu SFA/MUFA/PUFA (45,3; 39,5 i 15,3%) tłuszczu mleka kobycego [8] najbardziej zbliżony jest produkt przeestryfikowania mieszaniny o większej zawartości smalcu. Zawartości kwasów SFA, MUFA i PUFA wynoszą odpowiednio: 41,3; 44,3 oraz 14,4%. W badaniach dotyczących przeestryfikowania mieszanin smalcu z olejem

sojowym [25] największe podobieństwo do HMF osiągnięto również w mieszaninie o największym udziale wagowym smalcu (80%). Zawartość SFA wynosiła 33,5, MUFA – 40,5 a PUFA 26,0%.

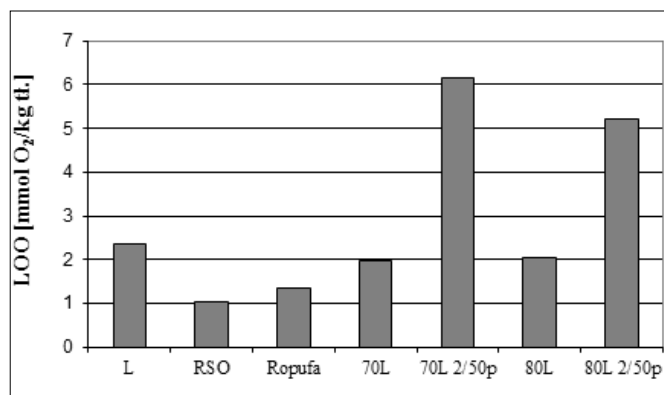
Lipidy należą do związków wyjątkowo labilnych i szczególnie mało odpornych na działanie czynników utleniających. Proces przeestryfikowania może wpływać na odporność na utlenianie, a tym samym na trwałość produktu tłuszczowego [6]. Zwiększona zawartość frakcji nietriacyloglicerolowej (WKT, MAG i DAG) w uzyskanym produkcie może obniżać jego odporność na utlenianie [10]. Dodatkowo tokoferole, które są przeciwutleniaczami, ulegają estryfikacji, a ich estry tracą właściwości przeciwutleniające. Inne przeciwutleniacze mogą ulegać dezaktywacji. Analizując liczby nadtlenkowe (LOO) badanych surowców i mieszanin fizycznych (rys. 3) stwierdzono, że największą zawartością nadtlenków charakteryzował się smalec – 2,34, natomiast najmniejszą olej rzepakowy – 1,02 (mmol O<sub>2</sub>/kg). Poziom nadtlenków w oleju rzepakowym nie przekraczał wartości zalecanych w Polskiej Normie [20].



**Rys. 2.** Zawartość kwasów tłuszczowych PUFA (wielonienasycone kwasy tłuszczowe), MUFA (jednonienasycone kwasy tłuszczowe) i SFA (nasycone kwasy tłuszczowe) w TAG smalca, oleju rzepakowym, koncentracie Ropufa, produktach przeestryfikowania i tłuszczu mleka kobiecego (HMF).

Źródło: Jensen R.G., 1996.

Nieznacznie wyższą wartość liczby nadtlenkowej oznaczono w koncentracie Ropufa „30” (1,33 mmol O<sub>2</sub>/kg). Tłuszcz ten odznaczał się dobrą jakością pomimo wysokiej zawartości szczególnie podatnych na utlenianie wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Spowodowane to było stabilizacją tego surowca przez producenta zestawem przeciwutleniaczy. Po przeestryfikowaniu zaobserwowano zmniejszenie stabilności przeciwutleniającej produktów w porównaniu z mieszaninami wyjściowymi (rys. 3).



**Rys. 3.** Liczba nadtlenkowa smalca (L), oleju rzepakowego (RSO), koncentratu Ropufa „30”, mieszanin fizycznych (70L, 80L) oraz przeestryfikowanych (2/50p).

Źródło: badania własne.

Wartości liczb nadtlenkowych otrzymanych tłuszczów wzrosły 2,5–3 krotnie w odniesieniu do mieszanin nieprzeestryfikowanych. Podobne zależności zaobserwowano w badaniach Nielsen i wsp. [15] gdzie lipidy strukturyzowane będące zamiennikami tłuszczu mleka kobiecego charakteryzowały się wyższymi wartościami liczb nadtlenkowych niż tłuszcze z których je syntetyzowano. Niska zawartość przeciwutleniaczy w tych tłuszczach, a także zwiększona ilość frakcji polarnej była przyczyną obniżenia odporności przeciwutleniającej.

## WNIOSKI

1. Przeestryfikowanie spowodowało wzrost liczby kwasowej, zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji niepełnych acylogliceroli w badanych mieszaninach.
2. Otrzymano lipidy (TAG) bogate w kwasy omega-3 (18:3, 20:5, 22:6). Ich zawartość w przeestryfikowanej mieszaninie zawierającej 70% smalca wynosiła 4,4%, a w mieszaninie zawierającej 80% smalca 2,8%.
3. Produkty przeestryfikowania charakteryzują się zbliżonym do tłuszczu mleka kobiecego udziałem procentowym kwasów tłuszczowych SFA, MUFA i PUFA.
4. Skład kwasów tłuszczowych i struktura TAG przeestryfikowanych tłuszczów jest zbliżona do składu i budowy triacylogliceroli tłuszczu mleka kobiecego.
5. Przeestryfikowanie nie powoduje zmiany w sumarycznym składzie kwasów tłuszczowych badanych mieszanin.
6. Stabilność przeciwutleniająca mieszanin wyjściowych zmalała w stosunku do oleju rzepakowego i koncentratu Ropufa „30”, a nieznacznie wzrosła w stosunku do smalca. W porównaniu z mieszaninami wyjściowymi, stabilność oksydacyjna produktów przeestryfikowania uległa znacznemu obniżeniu.

## LITERATURA

- [1] ALLES M.S., SCHOLTENS P.A.M.J, BINDELS J.G. 2004. *Current trends in the composition of infant milk formulas*. Current Pediatrics, 14, 51-63.
- [2] BROCKERHOFF H. 1965. *A stereospecific analysis of triglycerides*. Journal of Lipid Research, 6, 10-15.
- [3] BRYS J., WIRKOWSKA M. 2010. *Znaczenie struktury triacylogliceroli w projektowaniu lipidów strukturyzowanych*. Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 2, 86-89.

- [4] CICHON R., STOLYHWO A. 1999. *Charakterystyka tłuszczów spożywczych dla dzieci*. *Pediatrics Współczesna*. Gastroenterologia, Hepatologia i Żywnienie Dziecka, 1 (2/3), 151-154.
- [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. 1994. *Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności*. WNT, Warszawa, 167-188, 208-226.
- [7] HAUMANN B.F. 1994. *Tools: hydrogenation, interesterification*. *INFORM*, 5 (6), 668-678.
- [8] JENSEN R.G. 1996. *The lipids in human milk*. *Progress in Lipid Research* 35 (1): 53-92.
- [9] LEDÓCHOWSKA E. 1995. *Zastosowanie enzymatycznego przeestryfikowania do modyfikacji tłuszczów*. *Tłuszcze Jadalne*, 30 (2), 43-48.
- [10] LEDÓCHOWSKA E., DATTA I. 1999. *Wpływ fracji nietriacyloglicerolowej na stabilność oksydacyjną tłuszczu przeestryfikowanego chemicznie i enzymatycznie*. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 18 (1), 15-23.
- [11] LIEN E.L., BOYLE F.G., YUHAS R., TOMORELLI R.M., QUINLAN P. 1997. *The effect of triglyceride positional distribution of fatty acid absorption in rats*. *Journal of Pediatric Gastroenterology & Nutrition*, 25, 167-174.
- [12] LOPEZ-LOPEZ A., CASTELLOTE-BARGALLÓ A.I., CAMPOY-FOLGOSO C., RIVERO-URGEL M., LOPEZ-SABATER M.C. 2002. *Fatty acid and sn-2 fatty acid composition in human milk from Granada (Spain) and infant formulas*. *European Journal of Clinical Nutrition* 56: 1242-1254.
- [13] MARANGONI A.G., ROUSSEAU D. 1995. *Engineering triacylglycerols: The role of interesterification*. *Trends in Food Science & Technology*, 6, 329-335.
- [14] MOJSKA H. 2001. *Czy długotańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe powinny być zawarte w dietach dla niemowląt*. *Pediatrics Współczesna*. Gastroenterologia, Hepatologia i Żywnienie Dziecka, 3 (1): 37-40.
- [15] NIELSEN N.S., YANG T., XU X., JACOBSEN C. 2006. *Production and oxidative stability of a human milk fat substitute produced from lard by enzyme technology in a pilot packed-bed reactor*. *Food Chemistry*, 94, 53-60.
- [16] PN-ISO 3960: 1996. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej*.
- [17] PN-ISO 5509: 2000. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej*.
- [18] PN-ISO 660: 2000. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości*.
- [19] PN-ISO 8420: 2004. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych*.
- [20] PN-ISO 86908: 2000. *Tłuszcze roślinne jadalne. Rafinowane oleje roślinne*.
- [21] ROZENAAL A. 1992. *Interesterification of oils and fats*. *INFORM*, 3(11), 1232-1237.
- [22] SILVA M.H.L., SILVA M.T.C., BRANDAO S.C.C., GOMES J.C., PETERNELLI L.A., FRANCISCHINI S. 2005. *Fatty acid composition of mature breast milk in Brazilian women*. *Food Chemistry*, 93: 297-303.
- [23] SILVA R.C., COTTING L.N., POLTRONIERI T.P., BALCÃO V.M., ALMEIDA D.B., GONCALVES L.A.G., GRIMALDI R., GIOIELLI L.A. 2009. *The effects of enzymatic interesterification on the physical - chemical properties of blends of lard and soybean oil*. *LWT – Food Science and Technology*, 42, 1275-1282.
- [24] SILVA R.C., COTTING L.N., POLTRONIERI T.P., BALCÃO V.M., GIOIELLI L.A. 2009. *Physical properties of structured lipids from lard and soybean oil produced by enzymatic interesterification*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29(3), 652-660.
- [25] SILVA R.C., SOARES F.A.S.M., FERNANDES T.G., CASTELLS A.L.D., SILVA K.C.G., GONCALVES M.I.A., MING C.C., GONCALVES L.A.G., GIOIELLI L.A. 2011. *Interesterification of lard and soybean oil blends catalyzed by immobilized lipase in a continuous packed bed reactor*. *Journal of American Oil Chemistry Society*, (published online)
- [26] SREENIVASAN B. 1978. *Interesterification of fats*. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 55, 796-805.
- [27] STOLARCZYK A. 1999. *Tłuszcze w żywieniu niemowląt i w wybranych preparatach leczniczych*. *Pediatrics Współczesna*. Gastroenterologia, Hepatologia, i Żywnienie Dziecka, 1 (2/3): 155-160.
- [28] STOLARCZYK A., SOCHA P. 2002. *Tłuszcze w żywieniu niemowląt*. *Nowa Pediatrya*, 3: 200-203.
- [29] TARNOWSKA K., BRYŚ J., KOSTECKA M., WIRKOWSKA M., KOWALSKI B. 2009. *Wpływ ilości wody w katalizatorze na właściwości przeestryfikowanych enzymatycznie mieszanin loju wołowego i oleju rzepakowego*. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLII (3), 339-343.
- [30] 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. Wydawnictwo Naukowe UMK Toruń, Editor-in-Chief Edward Szlyk, 109-128.
- [31] YANG T., XU X., HE C., LI L. 2003. *Lipase-catalyzed modification of lard to produce human milk fat substitutes*. *Food Chemistry*, 80, 473-481.

## STRUCTURED LIPIDS RICH IN $\Omega$ -3 FATTY ACIDS OBTAINED BY ENZYMATIC INTERESTERIFICATION OF LARD

### SUMMARY

*The objective of this study was to synthesis of structured lipids rich in  $\omega$ -3 fatty acids by enzymatic interesterification of lard. The products of reaction could be use as mimic human milk fat. The lard, rapeseed oil and Ropufa '30' (fish oil) mixtures interesterification process was carried out 2 hours, at 50°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, peroxide 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 rich in  $\omega$ -3 fatty acids (18:3, 20:5, 22:6). The  $\omega$ -3 fatty acids content was from 2,8 to 4,4%. The composition of fatty acids and their distribution between the sn-2 and sn-1,3 positions of triacylglycerols of obtained fats appeared to be close to composition and structure of TAG of human milk fat. The interesterification products were similar to human milk fat because of proportion of saturated : monounsaturated : polyunsaturated fatty acids. The oxidative stability of the final interesterification products was reduced compared to the starting mixtures.*

**Key words:** *human milk fat, structured lipids, enzymatic interesterification, lard.*