

MAGDALENA WIRKOWSKA-WOJDYŁA, JOANNA BRYŚ, AGATA GÓRSKA,
EWA OSTROWSKA-LIGEZA

WPLYW PRZEESTRYFIKOWANIA ENZYMATYCZNEGO NA WARTOŚĆ ŻYWIENIOWĄ TŁUSZCZU ZASTOSOWANEGO DO WYPIEKU CIASTEK DLA DZIECI

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu przeestryfikowania enzymatycznego na jakość tłuszczu, na bazie którego wypieczono ciastka przeznaczone dla małych dzieci. Mieszaninę tłuszczu mlecznego, oleju rzepakowego i koncentratu oleju rybnego (4 : 5 : 1) poddano enzymatycznemu przeestryfikowaniu, wykorzystując preparat Lipozyme RM IM. Na bazie otrzymanego przeestryfikowanego tłuszczu wypieczono ciastka.

W przeestryfikowanej mieszaninie oraz w tłuszczu wyekstrahowanym z ciastek stwierdzono obecność kwasów pochodzących z tłuszczu mlecznego oraz długołańcuchowych niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych: eikozapentaenowego (EPA) i dokozaheksaenowego (DHA). Ich zawartość w mieszaninie przeestryfikowanej wynosiła: EPA – 1,48 %, a DHA – 1,66 %, natomiast w tłuszczu z ciastek było 1,29 % EPA i 1,42 % – DHA. Otrzymane produkty przeestryfikowania oraz tłuszcz wyekstrahowany z ciastek charakteryzowały się składem kwasów tłuszczowych oraz strukturą triacylogliceroli zbliżoną do tłuszczu mleka matki. Kwas palmitynowy w ponad 60 % zestryfikowany był w pozycji wewnętrznej triacylogliceroli, natomiast kwasy nienasycone – w pozycjach zewnętrznych.

Słowa kluczowe: ciastka, kwasy tłuszczowe, przeestryfikowanie, tłuszcz mleka matki

Wprowadzenie

Przemysł cukierniczy oferuje szeroki asortyment ciastek – przekąsek. Produkty te charakteryzują się zróżnicowaną zawartością tłuszczu. W trwałych wyrobach cukierniczych przeznaczonych dla dzieci, w których tłuszcz stanowi 30 %, powinno się zwracać uwagę na jakość frakcji lipidowej ze względów technologicznych, jak i żywieniowych [5]. Brak jest regulacji prawnych, które chroniłyby organizm dzieci przed

nadmiernym spożyciem tłuszczów utwardzonych. Ich stosowanie, zwłaszcza do produkcji ciastek, jest powszechne. Obecne w tłuszczach utwardzonych izomery trans przenikają z pożywienia do tkanek i płynów ustrojowych człowieka. Najwięcej lokuje się ich w tkance tłuszczowej, osoczu krwi, wątrobie i sercu oraz w tłuszczu mleka kobiet [7]. Alternatywą dla uwodornienia może być reakcja przeestryfikowania enzymatycznego. Proces ten zmienia strukturę i skład triacylogliceroli, natomiast nie zmienia naturalnej budowy występujących w nich kwasów tłuszczowych, co powoduje, że cenne, biologicznie aktywne kwasy tłuszczowe pozostają nienaruszone [18]. Podczas przeestryfikowania nie powstają niepożądane nienasycone kwasy tłuszczowe o konfiguracji trans. Tego typu modyfikacja prowadzona jest w łagodnych warunkach z zastosowaniem lipaz specyficznych jako katalizatora biologicznego [1]. Wykorzystanie lipaz, zwłaszcza tych, które wykazują różną specyficzność w stosunku do struktury kwasów tłuszczowych czy też położenia wiązania estrowego w cząsteczkach triacylogliceroli pozwala na uzyskanie lipidów strukturyzowanych o założonej z góry strukturze [8]. Położenie kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli ma szczególne znaczenie nie tylko przy programowaniu nowych tłuszczów modyfikowanych technologicznie, ale również podczas ich trawienia i wchłaniania w organizmie człowieka. Ustalając warunki przeestryfikowania, przy wykorzystaniu odpowiednio dobranych surowców oraz specyficznych lipaz, można uzyskać lipidy o wcześniej założonych właściwościach, składzie i rozkładzie kwasów tłuszczowych w cząsteczce triacylogliceroli [1]. Specyficzne rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w otrzymanych produktach przyczyni się również do powstawania odpowiednich produktów podczas trawienia w organizmie dziecka [28].

Celem pracy było określenie wpływu enzymatycznego przeestryfikowania na wartość żywieniową tłuszczu, na bazie którego wypieczono ciastka przeznaczone dla małych dzieci.

Material i metody badań

Mieszaninę tłuszczu mlecznego (MF), oleju rzepakowego (RSO) i koncentratu oleju rybnego (ROPUFA, preparat handlowy ROPUFA 30 *n-3* FOOD Oil zakupiony w firmie DSM Nutritional Products Sp. z o.o.) o składzie masowym 4 : 5 : 1 poddano enzymatycznemu przeestryfikowaniu przy użyciu preparatu Lipozyme RM IM (o 4-procentowej zawartości wody), zawierającego immobilizowaną lipazę, specyficzną w stosunku do wiązań estrowych w pozycji *sn-1,3* triacylogliceroli. Kolbę stożkową z odważoną mieszaniną tłuszczów (niepoddanych suszeniu) oraz z preparatem enzymatycznym (ilość katalizatora w stosunku do masy mieszaniny wynosiła 8 %) mieszało w wytrząsarce termostatowej w temp. 60 °C, przez 2 h. Po tym czasie reakcję przerywano. Przeestryfikowaną mieszaninę oczyszczano poprzez odkwaszanie alkaliczne [10]. Tak przygotowany tłuszcz stosowano do wypieku kruchych ciastek. Do sporzą-

dzenia ciasta używano: mąki pszennej (300 g), tłuszczu (200 g), fruktozy (60 g), żółtek jaj (60 g) i soli (0,5 g). Po wyrobieniu ciasto zawijano w folię i umieszczano w chłodziarce na 24 h. Schłodzone ciasto rozwałkowywano na grubość 4 mm (stosując prowadnice umieszczone na stolnicy) i wycinano z niego ciastka o wymiarach 50 mm × 50 mm, które wypiekano na blachach w piecu elektrycznym w temp. 180 °C przez 10 min. Ciastka wypiekano dwukrotnie.

W wyjściowej mieszance tłuszczów (MF : RSO : ROPUFA), mieszanie przeestryfikowanej oraz w tłuszczu wyekstrahowanym z wypieczonych ciastek oznaczano: liczbę kwasową [23], zawartość frakcji polarnej – metodą chromatografii kolumnowej [22] oraz czas indukcji – metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Tłuszcz utleniano tlenem pod ciśnieniem 1350 ÷ 1400 kPa, w warunkach izotermicznych w temp. 120 °C. Oznaczenia wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach. Metodą chromatografii gazowej oznaczano w triacyloglicerolach skład kwasów tłuszczowych oraz rozmieszczenie kwasów tłuszczowych pomiędzy pozycjami triacylogliceroli. Używano kolumny kapilarnej BPX-70 o dł. 60 m, Ø wewnętrznej 0,22 mm i grubości filmu 0,25 µm. W tym celu wykorzystano zdolność enzymu lipazy trzustkowej do selektywnej hydrolizy wiązań estrowych w pozycjach *sn-1,3* triacylogliceroli, przy założeniu ich równocенności. Zastosowanie enzymu regiospecyficznego pozwoliło na oznaczenie składu kwasów tłuszczowych w pozycji wewnętrznej *sn-2* cząsteczek triacylogliceroli [21].

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie testem Tukeya ma poziomie istotności $p < 0,05$, przy użyciu programu Statgraphics Plus, wersja 4.1.

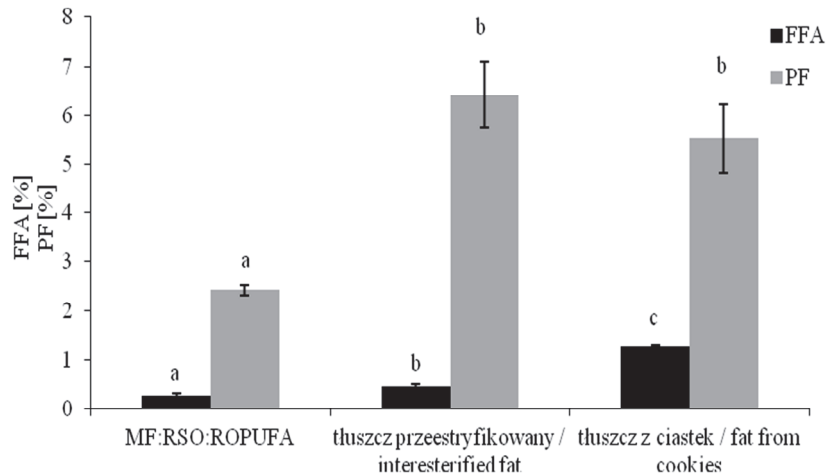
Wyniki i dyskusja

Lipazy będące katalizatorami w procesie przeestryfikowania enzymatycznego mają zdolność hydrolizy triacylogliceroli do wolnych kwasów tłuszczowych mono- i diacylogliceroli. Reakcja hydrolizy tłuszczów w pewnych, określonych warunkach może być odwracalna. Zmieniając środowisko reakcji w procesie przeestryfikowania na ubogie w wodę przesuwa się kierunek reakcji w stronę estryfikacji [30]. W procesie enzymatycznego przeestryfikowania zachodzą zatem dwie przeciwstawne reakcje: częściowa hydroliza i resynteza estrów, co powoduje, że w końcowym produkcie obecne są obok triacylogliceroli również pewne ilości wolnych kwasów tłuszczowych oraz mono- i diacylogliceroli [24]. Istnieje związek pomiędzy zawartością wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) i zawartością frakcji polarnej (PF) w lipidach. Związane jest to z obecnością wolnych kwasów tłuszczowych w składzie oznaczonych frakcji polarnych. W skład frakcji polarnej wchodzi bowiem mono- i diacyloglicerole, a także wolne kwasy tłuszczowe [28].

Po analizie zawartości wolnych kwasów tłuszczowych (FFA), obliczonych na podstawie liczb kwasowych, oraz frakcji polarnej (FP) w mieszance przeestryfikowa-

nej stwierdzono, że proces ten spowodował istotny wzrost zawartości tych dwóch frakcji w odniesieniu do mieszaniny nieprzeestryfikowanej (rys. 1). Badania Bryś i wsp. [4], Tarnowskiej i wsp. [27], Wirkowskiej i wsp. [28] potwierdzają powyższą tendencję. Obecność w produkcie końcowym frakcji FFA i PF jest niepożądana i traktuje się je jako produkty uboczne reakcji przeestryfikowania. Wzrost zawartości frakcji polarnej związany jest z równoczesnym zmniejszeniem zawartości frakcji triacylogliceroli, dlatego też należy dążyć do uzyskania lipidów o najmniejszych zawartościach frakcji polarnej, szczególnie kiedy przeestryfikowany produkt ma mieć dalsze zastosowanie.

Wykazano, że podczas pieczenia zaszła nieznaczna hydroliza triacylogliceroli, gdyż tłuszcz z ciastek charakteryzował się istotnie większą ($p < 0,05$) zawartością wolnych kwasów tłuszczowych w porównaniu z przeestryfikowanym tłuszczem, z którego wypieczono ciastka (rys. 1). Zawartość frakcji polarnej w tłuszczu przeestryfikowanym i z wypieczonych ciastek kształtowała się na podobnym poziomie.



Objaśnienie: / Explanatory note:

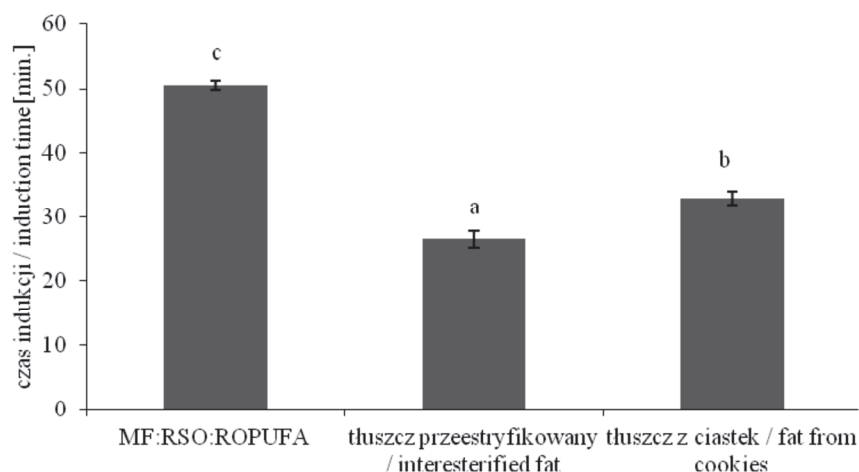
Te same litery oznaczają brak różnic statystycznie istotnych między wartościami średnimi FFA ($p \leq 0,05$) i PF ($p \leq 0,05$) / The same letters denote no statistically significant differences between mean values of FFA ($p \leq 0.05$) and of PF ($p \leq 0.05$).

Rys. 1. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych oraz frakcji polarnej w mieszaninie wyjściowej, tłuszczu przeestryfikowanym oraz wyekstrahowanym z ciastek

Fig. 1. Content of free fatty acids and polar fraction in starting mixture, in interesterified fat, and in fat extracted from cookies

Proces wypieku miał znaczący wpływ na jakość tłuszczu w gotowym produkcie. Kruche produkty wypieka się w trzech fazach. W pierwszych dwóch następuje ogrzewanie ciasta i zwiększanie wilgotności warstw powierzchniowych [3], które

mogło przyczynić się do częściowej hydrolizy tłuszczu. Podwyższona zawartość wolnych kwasów tłuszczowych oraz frakcji polarnej w przeestryfikowanym tłuszczu może powodować obniżenie odporności tego tłuszczu na utlenianie [11]. Stwierdzono, że proces przeestryfikowania w istotny sposób wpłynął na obniżenie stabilności oksydatywnej, mierzonej czasem indukcji, z 50,5 min (tłuszcz nieprzeestryfikowany) do 26,5 min (tłuszcz przeestryfikowany) – rys. 2. W badaniach stabilności tłuszczów przyjmuje się zasadę, że im dłuższy jest czas indukcji, tym większa ich stabilność oksydacyjna. Lee i wsp. [12] oraz Martin i wsp. [18] sugerują, że główną przyczyną niższej stabilności oksydacyjnej lipidów strukturyzowanych jest częściowa utrata naturalnych przeciwutleniaczy (tokoferoli, tokotrienoli, fitosteroli), która jest szczególnie istotna w przypadku przeestryfikowania olejów roślinnych.



Objaśnienie: / Explanatory note:

Te same litery oznaczają brak różnic statystycznie istotnych między wartościami średnimi ($p \leq 0,05$) / The same letters denote no statistically significant differences between mean values ($p \leq 0.05$).

Rys. 2. Czas indukcji w mieszaninie wyjściowej, tłuszczu przeestryfikowanym oraz wyekstrahowanym z ciastek

Fig. 2. Induction time in starting mixture, in interesterified fat, and in fat extracted from cookies

Na podstawie czasu indukcji tłuszczu wyekstrahowanego z ciastek stwierdzono, że tłuszcz ten charakteryzował się większą odpornością na utlenianie niż tłuszcz użyty do wypieku tych ciastek (rys. 2). Podczas termicznego przetwarzania żywności zachodzi wiele przemian chemicznych inicjowanych bezpośrednią reakcją pomiędzy grupą karbonylową lub hemiacetalową cukrów redukujących a grupą aminową aminokwasów lub peptydów. Proces ten prowadzi do powstania związków odpowiedzialnych za smak, zapach oraz atrakcyjność produktów i nosi nazwę reakcji Maillarda [19]. Koń-

cowymi produktami tej reakcji są melanoidyny – wysokocząsteczkowe polimery lub kopolimery [17]. Jednym z ważniejszych aspektów dotyczących występowania melanoidyn w żywności są ich właściwości przeciwutleniające [3, 19, 20]. Dłuższy czas indukcji tłuszczu wyekstrahowanego z ciastek (32,9 min) w porównaniu z czasem indukcji tłuszczu przeestryfikowanego (26,5 min) może wynikać właśnie z powstających podczas wypieku melanoidyn.

Tłuszcz stanowi składnik o szczególnym znaczeniu fizjologicznym dla małych dzieci. Jest niezbędny do prawidłowego wzrostu i aktywności fizycznej, a także stanowi materiał zapasowy dla organizmu. Lipidy są również elementem konstrukcyjnym wszystkich tkanek i są niezbędne do syntezy komórek i błon komórkowych [16]. W produktach przeznaczonych dla małych dzieci zawartość poszczególnych grup kwasów tłuszczowych powinna być jak najbardziej zbliżona do wzorca, jakim jest mleko matki. Stwierdzono, że zawartość kwasów nasyconych (SFA) jednonienasyconych (MUFA) i wielonienasyconych (PUFA) wynosiła w mieszaninie przeestryfikowanej odpowiednio [%]: 32,87, 42,47 i 19,09, a w tłuszczu z ciastek – odpowiednio [%]: 32,84, 43,32 i 19,03 (tab. 1). Była więc zbliżona do zawartości tych kwasów w tłuszczu mleka matki, w którym ich udział, według Xu [30], wynosi odpowiednio [%]: 46,4, 34,2 i 18,8. W tłuszczu przeestryfikowanym oraz wyekstrahowanym z wypieczonych ciastek zaobserwowano jedynie mniejszą zawartość kwasów nasyconych i większy udział kwasów jednonienasyconych. W tłuszczu, na bazie którego wypieczono ciastka oraz w tłuszczu wyizolowanym z ciastek stwierdzono obecność kwasów pochodzących z tłuszczu mlecznego, jak i z koncentratu oleju rybnego (ROPUFA), w tym kwasów krótko- i średniołańcuchowych oraz długołańcuchowych: eikozapentaenowego (EPA) i dokozaheksaenowego (DHA). Zawartość dwóch ostatnich kwasów wynosiła odpowiednio [%]: 1,48 i 1,66 w mieszaninie przeestryfikowanej oraz 1,29 i 1,42 w tłuszczu z ciastek (tab. 1). Kwasy te odgrywają ważną rolę we wzroście młodego organizmu oraz w prawidłowym funkcjonowaniu narządu wzroku i rozwoju układu nerwowego niemowląt, wzmacniają i uszczelniają naczynia włosowate, regulują czynność śródbłonna naczyniowego [26]. Wpływają również pozytywnie na gospodarkę lipidową poprzez zwiększenie korzystnej frakcji HDL-cholesterolu, a obniżenie stężenia triacylogliceroli [9]. Natomiast kwasy krótko- i średniołańcuchowe stanowią źródło szybkiej energii, ponieważ są bardzo łatwo wchłaniane w jelicie cienkim, a następnie transportowane żyłą wrotną do wątroby, w której są natychmiast metabolizowane. Nie tworzą one praktycznie tkanki tłuszczowej dziecka. Kwasy krótko- i średniołańcuchowe są wykorzystywane w organizmie m.in. jako paliwo energetyczne dla mięśni, serca, wątroby, nerek, płytek krwi [25].

Tabela 1. Skład kwasów tłuszczowych w mieszaninie wyjściowej, tłuszczu przeestryfikowanym oraz w tłuszczu wyekstrahowanym z ciastek

Table 1. Fatty acids composition in starting mixture, in interesterified fat, and in fat extracted from cookies

Kwas tłuszczowy Fatty acid	Zawartość kwasów tłuszczowych / Content of fatty acid [%]		
	MF:RSO:ROPUFA	Tłuszcz przeestryfikowany Intesterified fat	Tłuszcz z ciastek Fat from cookies
C4:0	2,04 ± 0,11	2,07 ± 0,10	1,81 ± 0,13
C6:0	0,96 ± 0,19	0,96 ± 0,20	0,84 ± 0,16
C8:0	0,52 ± 0,16	0,48 ± 0,10	0,43 ± 0,11
C10:0	1,12 ± 0,19	1,08 ± 0,21	0,96 ± 0,25
C12:0	1,33 ± 0,21	1,33 ± 0,23	1,20 ± 0,19
C14:0	4,95 ± 0,39	5,01 ± 0,52	4,60 ± 0,41
C14:1	0,48 ± 0,06	0,51 ± 0,09	0,46 ± 0,12
C15:0	0,58 ± 0,11	0,60 ± 0,10	0,56 ± 0,10
C16:0	17,18 ± 1,21	15,82 ± 1,14	16,78 ± 0,97
C16:1	1,33 ± 0,12	1,37 ± 0,15	1,56 ± 0,18
C17:0	0,38 ± 0,06	0,34 ± 0,08	0,33 ± 0,07
C17:1	0,25 ± 0,06	0,23 ± 0,07	0,23 ± 0,06
C18:0	4,21 ± 0,39	4,61 ± 0,48	4,78 ± 0,51
C18:1 (cis-9)	41,00 ± 1,57	39,05 ± 1,60	39,85 ± 1,39
C18:2 trans	0,3 ± 0,06	0,28 ± 0,05	0,28 ± 0,05
C18:2 n-6	12,1 ± 0,72	10,60 ± 0,71	11,30 ± 0,69
C 20:0	0,42 ± 0,12	0,37 ± 0,10	0,35 ± 0,10
C18:3 trans	0,31 ± 0,06	0,32 ± 0,05	0,28 ± 0,05
C18:3 n-3	5,09 ± 0,65	4,98 ± 0,61	4,60 ± 0,57
C20:1	0,99 ± 0,10	1,00 ± 0,14	0,940 ± 0,27
C22:0	0,21 ± 0,06	0,20 ± 0,08	0,2 ± 0,07
C20:3 n-3	0,18 ± 0,07	0,21 ± 0,09	0,19 ± 0,08
C22:1	0,17 ± 0,05	0,19 ± 0,07	0,17 ± 0,05
C20:4 n-6	0,13 ± 0,04	0,16 ± 0,05	0,23 ± 0,09
C20:5 n-3	1,36 ± 0,41	1,48 ± 0,32	1,29 ± 0,27
C24:1	0,14 ± 0,06	0,12 ± 0,05	0,11 ± 0,04
C22:6 n-3	1,5 ± 0,20	1,66 ± 0,18	1,42 ± 0,16

Objaśnienie: / Explanatory note:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviation.

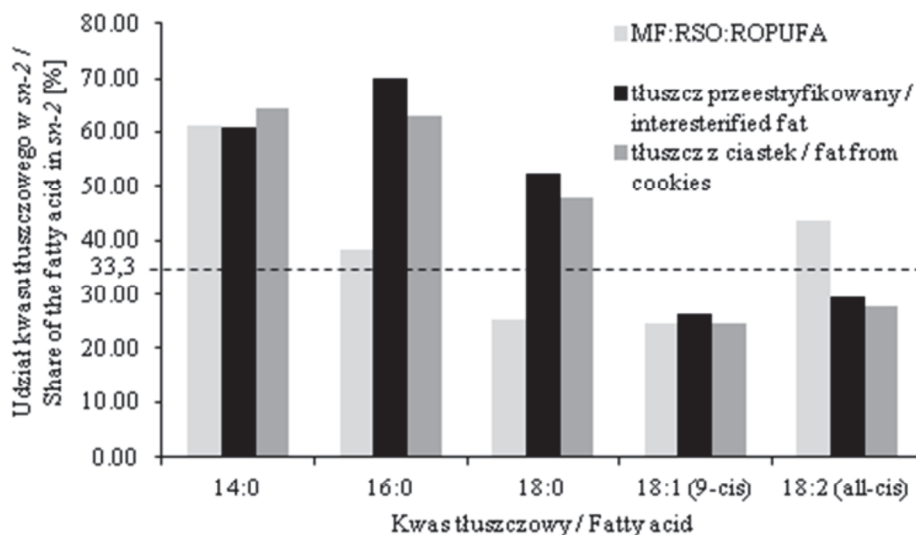
W tłuszczu przeestryfikowanym oraz wyekstrahowanym z wypieczonych ciastek nie zmieniła się ilość izomerów trans kwasów tłuszczowych (TFA) w stosunku do mieszaniny wyjściowej. Obecność izomerów trans na poziomie 0,6 % (tłuszcz przeestryfikowany) i 0,56 % (tłuszcz z ciastek) wynika z naturalnej obecności tych kwasów w tłuszczu mlecznym – surowcu użytym do modyfikacji. Właściwości tłuszczów zależą nie tylko od składu kwasów tłuszczowych, lecz także od struktury triacylogliceroli.

Położenie kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli ma szczególne znaczenie przy programowaniu lipidów modyfikowanych technologicznie, jak i podczas ich trawienia i wchłaniania w organizmie człowieka. W produktach przeznaczonych dla dzieci należy nie tylko zadbać o odpowiednią zawartość tłuszczu, ale przede wszystkim uzyskać strukturę triacylogliceroli, która będzie najbardziej zbliżona do tłuszczu mleka kobiecego.

Rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli tłuszczu mleka matki jest unikatowe ze względu na ułożenie kwasu mirystynowego (C14:0) i palmitynowego (C16:0). Kwasy te mają wyjątkową skłonność do zajmowania pozycji środkowych (*sn*-2) w TAG. Według różnych autorów w mleku kobiecym udział kwasu mirystynowego w pozycji wewnętrznej może wynosić od 53 do 57 %, a kwasu palmitynowego – od 68 do 88 % [6, 13, 14]. Większość kwasów nienasyconych w tłuszczu mleka kobiecego ulokowana jest w pozycjach zewnętrznych TAG, a ich udział w pozycji środkowej jest niewielki [13]. Dzięki takiej strukturze poprawia się wchłanianie kwasów tłuszczowych w jelicie. W wyniku hydrolizy triacylogliceroli prowadzonej w jelicie cienkim przez lipazę trzustkową powstaje *sn*-2 monopalmitynian glicerolu, który jest w ponad 98 % wchłaniany przez organizm dziecka i nie tworzy nierozpuszczalnych soli z kationami, takimi jak wapń i magnez. Uwalniane natomiast w wyniku hydrolizy kwasy tłuszczowe nienasycone oraz ich sole wapniowe są dobrze wchłaniane w organizmie dziecka. W przypadku spożywania przez dzieci tłuszczu o innej budowie przestrzennej TAG niż tłuszcz mleka matki, odszczepione ze skrajnych pozycji wolne kwasy tłuszczowe, w większości nasycone (C16:0; C18:0), są słabiej wchłaniane, ponieważ reagują z wolnymi jonami Ca^{2+} , tworząc nierozpuszczalne sole wapniowe, które następnie wraz z kałem są usuwane z organizmu [14, 15].

Na rys. 3. przedstawiono udział głównych kwasów tłuszczowych w pozycji wewnętrznej triacylogliceroli w mieszaninie wyjściowej, w tłuszczu przeestryfikowanym, który użyto do wypieku ciastek oraz w tłuszczu wyekstrahowanym z ciastek. W mieszaninie niepoddanej modyfikacji kwas stearynowy znajdował się w przeważającej ilości w pozycjach zewnętrznych, natomiast rozmieszczenie kwasu palmitynowego było bliskie statystycznemu. Spośród kwasów nienasyconych, kwas linolowy wykazywał tendencję do obsadzania pozycji wewnętrznej. W tłuszczu przeestryfikowanym oraz wyizolowanym z wypieczonych ciastek odpowiednio: 70,1 i 62,9 % kwasu palmitynowego było zestryfikowane w pozycji *sn*-2. Oznacza to, że zdecydowana większość tego kwasu znajdowała się w pozycji wewnętrznej. Nienasycony kwas linolowy był ulokowany głównie w pozycjach zewnętrznych *sn*-1,3, ponieważ tylko 29,6 % tego kwasu w tłuszczu przeestryfikowanym oraz 27,9 % w tłuszczu wyekstrahowanym z ciastek znajdowało się w pozycji wewnętrznej. Wirkowska i wsp. [29] stwierdzili, że rozkład kwasów w tłuszczach wyizolowanych z dostępnych na polskim rynku ciastek dla niemowląt i małych dzieci znacznie różni się od tego, który występuje w tłuszczu

mleka kobiecego. Spożycie takich ciastek przez niemowlęta powinno być zatem ograniczone.



Rys. 3. Udział wybranych kwasów w pozycji wewnętrznej (*sn-2*) triacyloglicerolu

Fig. 3. Percent content of selected fatty acids in internal position (*sn-2*) of triacylglycerol

Skład i rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w tłuszczu wyekstrahowanym z wypieczonych ciastek generalnie nie uległy zmianie w stosunku do tłuszczu na bazie którego wypieczono produkt. Tłuszcze te charakteryzowały się strukturą triacylogliceroli zbliżoną do tłuszczu mleka kobiecego.

Wnioski

1. Przeestryfikowanie mieszaniny tłuszczu mlecznego, oleju rzepakowego i koncentratu oleju rybnego spowodowało wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji polarnej oraz zmniejszenie stabilności oksydatywnej mieszaniny, mierzonej czasem indukcji.
2. W przeestryfikowanej mieszaninie oraz w tłuszczu wyekstrahowanym z ciastek stwierdzono obecność kwasów pochodzących zarówno z tłuszczu mlecznego, jak i długołańcuchowych niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych EPA i DHA pochodzących z koncentratu oleju rybnego.
3. Skład i rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w tłuszczu wyekstrahowanym z wypieczonych ciastek nie uległy zmianie w stosunku do tłuszczu, na bazie którego wypieczono produkt.

4. Tłuszcz przeestryfikowany użyty do wypieku ciastek charakteryzował się strukturą triacylogliceroli zbliżoną do tłuszczu mleka kobiecego, to znaczy kwas palmitynowy zestryfikowany był głównie w pozycji *sn-2* (ponad 60 % tego kwasu znajdowała się w pozycji wewnętrznej), natomiast kwasy nienasycone zestryfikowane były w pozycjach zewnętrznych.

Literatura

- [1] Aguedo M., Giet J.M., Hanon E., Logany G., Wathélet B., Destain J., Brasseur R., Vandebol M., Danthine S., Blecker C., Wathélet J.P.: Calorimetric study of milkfat/rapeseed oil blends and their interesterification products. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009, **111**, 376-385.
- [2] Amarowicz R.: Anitoxidant activity of Maillard reaction products. *Eur. Food Res. Technol.*, 2009, **11**, 109-111.
- [3] Ambroziak Z.: Produkcja gotowych wyrobów ciastkarskich. W: Produkcja piekarsko-ciastkarska. Część 2. WSiP, Warszawa 1999, ss. 183-244.
- [4] Bryś J., Wirkowska M., Kowalski B.: Przeestryfikowanie mieszanin tłuszczu mlekowego z olejem słonecznikowym w obecności preparatu Novozym 435. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47) Supl.**, 28-35.
- [5] Caponio F., Summo C., Paradiso V.M., Pasqualone A., Gomes T.: Evolution of the oxidative and hydrolytic degradation of biscuits' fatty fraction during storage. *J. Sci. Food Agric.*, 2009, **89**, 1392-1396.
- [6] Cichon R, Stołyhwo A.: Charakterystyka tłuszczów spożywczych dla dzieci. *Pediatrics Współczesna. Gastroenterologia, Hepatologia i Żywienie Dziecka*, 1999, **1, 2/3**, 151-154.
- [7] Craig-Schmidt M.C.: Isomeric fatty acids: evaluating status and implications for maternal and child health. *Lipids*, 2001, **36 (9)**, 997-1006.
- [8] Gruczyńska E., Maciaszek K.: Przeestryfikowanie jako metoda modyfikacji właściwości lipidów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **24 (3)**, 31-38.
- [9] Jacobson T., Glickstein S., Rowe J., Soni P.: Effects of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid on low-density lipoprotein cholesterol and other lipids: A review. *J. Clin. Lipid.*, 2012, **6**, 5-18.
- [10] Jiménez M.J., Esteban L., Robles A., Hita E., González P.A., Muñoz M.M., Molina E.: Production of triacylglycerols rich in palmitic acid at *sn-2* position by lipase-catalyzed acidolysis. *Bioch. Eng. J.*, 2010, **51**, 172-179.
- [11] Ledóchowska E., Datta I.: Wpływ frakcji nietriacyloglicerolowej na stabilność oksydacyjną tłuszczu przeestryfikowanego chemicznie i enzymatycznie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **18 (1)**, 15-23.
- [12] Lee J.H, Akoh C.C., Lee K.-T.: Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85**, 1-11.
- [13] Lien E.L., Boyle F.G., Yuhás R., Tomorelli R. M., Quinlan P.: The effect of triglyceride positional distribution of fatty acid absorption in rats. *J. Pediatric Gastroent. Nutr.*, 1997, **25**, 167-174.
- [14] Lopez-Lopez A., Castellote-Bargalló A.I., Campoy-Folgoso C., Rivero-Urgel M., Lopez-Sabater M.C.: Fatty acid and *sn-2* fatty acid composition in human milk from Granada (Spain) and infant formulas. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 2002, **56**, 1242-1254.
- [15] 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 po-

- sition on the fatty acid, calcium and magnesium contents of at term newborn faeces. *Early Human Development*, 2001, **65 (Suppl)**, 83-94.
- [16] Makrides M., Gibson R.A., Udell T., Ried K.: The International LC-PUFA Investigators: Supplementation of infant formula with long-chain polyunsaturated fatty acids does not influence the growth of term infants. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2005, **81**, 1094-1101.
- [17] Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli M.C., Lericci C.R.: Review on nonenzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 340-346.
- [18] Martin D., Reglero G., Senorans F.: Oxidative stability of structured lipids. *Eur. Food Res. Technol.*, 2010, **231**, 635-653.
- [19] Michalska A., Zieliński H.: Produkty reakcji Maillarda w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **2 (51)**, 5-16.
- [20] Morales F.J., Jiménez-Pérez S.: Peroxyl radical scavenging activity of melanoidins in aqueous systems. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004, **218**, 515-520.
- [21] PN-EN ISO 6800: 2002. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych w pozycji 2 cząsteczek triacylogliceroli.
- [22] PN-EN ISO 8420: 2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych.
- [23] PN-EN ISO 660: 2010. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [24] Rozenaal A.: Interesterification of oils and fats. *International News on Fats, Oils and Related Materials*, 1992, **3 (11)**, 1232-1237.
- [25] Rutkowska J.: Tłuszcz mleczny: struktura, skład i właściwości prozdrowotne. W: *Chemia żywności: Odżywcze i zdrowotne właściwości składników żywności*. Red. Z.E. Sikorski. WNT, Warszawa 2007, ss. 39-89.
- [26] Stark K.D., Patterson A.C.: EPA and DHA – protein, not fat is “where it’s at”? Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids, 2012, **87**, 49-51.
- [27] Tarnowska K., Bryś J., Kostecka M., Wirkowska M.: Wpływ ilości wody w katalizatorze na właściwości przeestryfikowanych enzymatycznie mieszanin łożu wołowego i oleju rzepakowego. *Brom. Chemia Toksykol.*, 2009, **42 (3)**, 339-443.
- [28] Wirkowska M., Bryś J., Górka A., Ostrowska-Ligęza E., Tarnowska K.: Próby wzbogacania tłuszczu mlecznego kwasami EPA i DHA. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **3 (82)**, 46-55.
- [29] Wirkowska, M., Górka, A., Bryś, J., Ostrowska-Ligęza, E. Koczoń P.: Oxidative stability and triacylglycerols structure of lipid fraction from cookies for infants. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2012, **63 (3)**, 296-302.
- [30] Xu X.: Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed reactions: a review. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, **102 (4)**, 287-303.

EFFECT OF ENZYMATIC INTERESTERIFICATION ON NUTRITIONAL VALUE OF FAT USED TO BAKE COOKIES FOR CHILDREN

Summary

The objective of the research study was to determine the effect of enzymatic interesterification on the quality of fat used to bake cookies for young children. A mixture of milkfat, rapeseed oil, and fish oil concentrate (4 : 5 : 1) was enzymatically interesterified with the use of a Lipozyme RM IM preparation. The cookies were baked on the basis of the interesterified fat.

In the interesterified mixture and in the fat extracted from the cookies, fatty acids were found, which originated from milkfat and from the long-chain polyunsaturated fatty acids: eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA). Their amounts in the interesterified mixture were, respectively: EPA - 1.48 % and DHA - 1.66 % DHA; their amounts in the fat from cookies were, respectively: EPA - 1.29 % and DHA - 1.42 %. The interesterification products produced and the fat extracted from the cookies were characterized by the fatty acid composition and structure of triacylglycerols similar to that in human milkfat. More than 60% of palmitic acid was esterified in the internal position of triacylglycerols, whereas the unsaturated fatty acids - in the external positions.

Key words: cookies, fatty acids, interesterification, human milkfat 