

Príspevok k možnosti modelovania jedlých tukov na zvolený súhrn výsledných vlastností

I. Úvodné poznatky a práce

VÁCLAV KOMAN

Súhrn. V práci sa podáva prehľad o štúdiu procesu neriadenej medzimolekulovej preesterifikácie rastlinných olejov (slnečnicový, podzemnicový) so živočíšnymi tukmi (hovädzí loj, bravčová mast) v rôznych vzájomných pomeroch. Overili sa pritom vplyvy katalyzátorov: Sn, Mg, BF_3 , CH_3ONa a NaOH v glycerole. Optimálnym sa ukázal metanolátový katalyzátor.

Na základe výsledkov štúdia absorpcného pásu pri 975 cm^{-1} IC oblasti spektra možno konštatovať, že ani jedna vzorka preesterifikačnej reakcie nevykázala prítomnosť geometrických transizomérov.

Pôvodné i preesterifikované vzorky tukov sa podrobili komplexnej štruktúrnej analýze. Výpočtovým programom TRIGST sa dosiahli výsledky, dovoľujúce určiť korelácie, resp. zjednodušenia funkčných závislostí zmien výsledných vlastností preesterifikovaného produktu od zmien definovaných štruktúr triacylglycerolov.

Pre prírodnú oblasť derivátov mastných kyselín (MK) — lipidy, a z nich v prírode najrozšírenejší druh — triacylglyceroly (TAG) (tuky a oleje) platí, že všetky ich chemické, vyzikálne a biologické vlastnosti sú determinované príslušnými štruktúrnymi parametrami. Určitým štruktúrnym špecifikom MK najmä v priemyselných jedlých tukoch, vyrobených na báze procesu parciálnej katalytickej hydrogenácie (PKH), sú polohové a geometrické izoméry, z nich najmä geometrické transizoméry (TI). Katalytická hydrogenácia je v podstate ich jediným zdrojom v jedlých tukoch, odkiaľ sa potom odvetvujú otázky ich tvorby, analýzy, biologických a technologických súvislostí, ich pôvodu v jedlých tukoch, zabudúvania sa do štruktúrnych, zložených lipidov (tzv. fosfolipidov) v biologických membránach, ich vplyvu na esenciálne MK (EMK) a prostaglandíny a potom aj súvislosti s rôznymi ochoreniami, kardiovaskulárnym systémom začínajúc a vznikom novotvarov končiac [1—4].

Pridružujúcou sa otázkou v oblasti TAG je možnosť exaktne definovať ich molekulové štruktúry z hľadiska konkrétneho umiestnenia určitej MK (resp. TI) na niektoréj z troch možných poloh molekuly TAG a potom, aké sú vzájomné pomery takýchto štruktúr v reláciách k vlastnostiam daného jedlého tuku či oleja.

Na študijnom odbore Technológie tukov a mlieka Katedry technickej mikrobiológie a biochémie CHTF SVŠT, sa už viac ako 25 rokov zameriavame na komplex naznačených štruktúr lipidov, najmä na biologické vlastnosti, analýzu a technologicke podmienky tvorby TI (predovšetkým kyseliny trans-9-oktadecénovej, elaidovej)

a aj na možnosti výrob jedlých tukov bez prítomnosti TI, ako aj na možnosti exaktného definovania molekulových štruktúr TAG. Prvou súbornejšou prácou bola roku 1963 práca [5] a roku 1967 práca [6]. Na to nadväzovali práce zaradené do troch fakultných výskumných úloh a potom tie, ktoré boli zaradené do úloh štátneho badateľského plánu P-XI-329-056-01/11, VI-4-13/9 s 5 oponovanými záverečnými správami, resp. 6 priebežnými správami, ktoré boli uverejnené v 41 prácach v odborných domácich i zahraničných časopisoch, v 3 vynálezoch a 4 zlepšovacích návrhoch, ako aj 2 dočasných vysokoškolských učebničiach. Podľa Scientific Citation Index ISI od roku 1966 tieto práce v 51 prípadoch citovali iní autori.

Podstata uvedených prác spočívajúca na vlastných, parciálne vypracovaných výpočtových programoch s pracovnými názvami TRIGST I [8], TRIGST II [9], CACTACT [10], CATSEL [11], FYCHEC [7], TRANSC [12] a CRUTIL [13] vyúsťuje v integrovanú, novú metodickú konцепciu možnej exaktejšej kontroly priemyselného procesu PKH a tvorby TI v závislostiach od základných parametrov katalyzátora: aktivity, selektivity a ostatných pracovných podmienok. Hromadné spracovanie analytických výsledkov za použitia výpočtovej techniky a priebežne vypracovaných výpočtových programov umožnilo v konečnom dôsledku prípravu jednoduchých pomôcok — tabuľiek a diagramov, pomocou ktorých môže také náročné, ale nevyhnutné parametre, ako je selektivita a tvorba TI, určovať systematicky, bezprostredne a priamo vo výrobných podmienkach aj radový pracovník už bez potreby výpočtovej techniky. Dôsledkom toho môže byť, že v priebehu času sa doteraz viac-menej iba empiricky vedený proces PKH stane reprodukovannejšie riadeným obsahom TI v konečnom produkte stuženého tuku, resp. z neho vyrobeného jedlého tuku. Keďže tvorba a obsah TI úzko súvisia s výslednými biologickými, chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami stuženého tuku a potom z neho vyrobeného jedlého tuku, stáva sa reálnym predpoklad, že výsledky proponovanej bezprostrednej a systematickej kontroly umožnia operatívne modelovanie pracovných podmienok tak, aby výsledný produkt, vyrobený na báze PKH, mal žiadany súhrn výsledných vlastností.

Vzhľadom na to, že procesom PKH sa zmena kvapalných rastlinných olejov na tuhé tuky deje na úkor takmer úplnej redukcie polyénových nenasýtených MK, t. j. EMK a pritom za súčasného vzniku 50 až 70 % sekundárnych, v prírode sa bežne nevyskytujúcich TI, je zrejmé, že z hľadiska výživovej hodnoty je súčasný spôsob priemyselného procesu PKH v zostave priemyselnej výroby jedlých tukov vlastne neoptimálnym. Z problematiky výroby tuhých jedlých tukov bez účasti PKH, s nepozmeneným obsahom EMK a bez tvorby TI, nie je priemyselne bezvýhodisková, alternatívnym sa stáva proces medzimolekulovej preesterifikácie živočíšnych tukov (ktoré sami osebe nie sú z hľadiska racionálnej výživy optimálne) s rastlinnými olejmi. Takáto možnosť náhrady procesu PKH vyplynula už z rámca diskusie, resp. kritiky práce [5].

Nedávno sa Gender [14] vyjadril o procese medzimolekulovej preesterifikácie, že

je to jeden z najperspektívnejších, najjednoduchších, technologicky i ekonomicky najpriateľnejších procesov v oblasti výroby jedlých tukov vôbec. Reakcia medzimolekulovej preesterifikácie v dôsledku iba jednoduchého, energeticky nenáročného preusporiadania zvyškov MK v molekulách TAG má za následok ďalekosiahle zmeny, najmä vo fyzikálnych vlastnostiach (plasticita, teplota topenia, teplota tuhnutia, roztierateľnosť, pomery fáz), ale nijaký vplyv na zmeny biologických vlastností [15], pretože nedochádza ani k polohovej a už vôbec nijakej priestorovej transizomerizácii MK [16]. Preto sa proces medzimolekulovej preesterifikácie rýchlo uplatňuje v takých oblastiach potravinárskeho priemyslu, ako sú výroba šorteningov, emulgovaných jedlých tukov (margarínov), čokolády, cukrovinek, pečiva a múčnych výrobkov [17].

V súčasnosti sa za využitia procesu medzimolekulovej preesterifikácie v celosvetovom meradle vyrába asi jeden milión ton jedlých tukov ročne. Celkove nedoriešenou pritom zostáva otázka exaktného definovania molekulových štruktúr TAG vo všetkých ich interpretačných formách vrátane individuálnych štruktúr. Až definované štruktúry TAG sa môžu stať východiskovým podkladom riešenia funkčných závislostí a hľadania korelácií pre reakčné podmienky procesu preesterifikácie, prípadne pre možnosti zjednodušených spôsobov určovania štruktúr pomocou ľahko stanoviteľných fyzikálnych a chemických veličín. To bolo cieľom tejto práce s predpokladom, že priaznivé výsledky proponovaného spôsobu riešenia závislostí sa priaznivo premietnu aj do problematiky modelovania jedlých tukov, vyrobených na báze medzimolekulovej preesterifikácie, na zvolený súhrn výsledných vlastností.

Experimentálna časť

— Použité vzorky rastlinných olejov a živočíšnych tukov:

Slnečnicový olej (S): JC = 135,0; CZ = 188,0; t. top. = -16,0 °C; priemerná mólová hmotnosť = 894.

Podzemnicový olej (P): JC = 99,0; CZ = 191,0; t. top. = -2,0 °C; priemerná mólová hmotnosť = 908,2.

Hovädzí loj (HL): JC = 41,0; CZ = 190,0; t. top. = 44,5 °C; t. tuhn. = 33,1 °C; penetrácia = 0,96 mm · 10⁻¹; priemerná mólová hmotnosť = 886.

Bravčová mast (BM): JC = 64,5; CZ = 188,0; t. top. = 29,1 °C; t. tuhn. = 22,9 °C; penetrácia = 4,1 mm · 10⁻¹; priemerná mólová hmotnosť = 894,8. Všetky uvedené veličiny sa určili podľa [18].

Pripravili a sledovali sa tieto kombinácie pomerov:

BM:S = 1:1

HL : S = 4:1

HL:S = 1:3

BM:S = 2:1

HL : S = 1:2

HL:P = 1:1

BM:P = 1:1

HL : S = 2:1

HL:P = 2:1

BM:P = 2:1

HL : S = 3:1

HL:P = 1:2

HL : S = 1:1

- Sledovali a porovnali sa katalyzátory:
hydroxid cínatý, čerstvo pripravený;
kovový horčík a zinok; hydroxid sodný v glycerole;
fluorid boritý rozpustený v metanole: metanolát sodný, čerstvo pripravený [19].
- Pri selektovaní a porovnávaní katalyzátorov sa pracovalo za štandardných podmienok: pracovná teplota = 175 °C; tlak = 2,66 Pa; množstvo katalyzátora = = 0,5 %; reakčný čas = 7,0 h; atmosféra N₂. Štandardnou pritom bola i zmes BM: P = 1 : 1.
- Ostatné kombinácie zmesí rastlinných olejov a živočíšnych tukov sa potom preesterifikúvali s metanolátom sodným ako optimálnym katalyzátorom za podmienok: teplota = 140 °C; tlak = 2,66 Pa; množstvo katalyzátora = 0,2 %; reakčný čas = 30 min; použitá celosklenená aparatúra; miešanie s N₂.
- Triacylglycerolové štruktúry pôvodných a preesterifikovaných vzoriek tukov a olejov sa určovali komplexne v reláciach ich MK, definovaných kvalitatívno-kvantitatívne i stereošpecificky na jednotlivých polohách molekúl TAG kombináciou: a) enzymatickej hydrolýzy s pankreatickou lipázou, b) adsorpčnej chromatografie hydrolytických produktov na tenkých vrstvách silikagélu, c) rozdeľovacej plynovej chromatografie MK odhydrolyzovaných z krajných C-1,3 polôh enzymovo a zo strednej C-2 polohy chemicky, d) v spolupoužití výpočtovej techniky.
- Na polohovú analýzu MK triacylglycerolových vzoriek sa použila pankreatická lipáza fy Reanal Finomvegyszergyár (Budapešť) s prídomkom 0,1 ml 22 % roztoku CaCl₂ a 0,25 ml 0,1 % roztoku cholátu sodného. Pracovalo sa podľa postupu, ktorý uviedol Luddy [20].
- Na rozdeľovanie produktov pankreatickej lipolýzy sa aplikovala technika tenkovrstvovej chromatografie. Použili sa vrstvy o hrúbke 0,275 mm, nanesené na podložné sklíčka rozmerov 20 × 20 cm aplikátorom Vývojových dílen ČSAV. Po tepelnej aktivácii 30 min pri 110 °C a nanesení vzorky v páse sa platne vyvíjali v mobilnej sústave hexán: etylacetát = 90 : 100. Po detekcii parami jódu sa zóny prislúchajúce voľným MK z polôh C-1,3 a monoacylglycerolom z polohy C-2 vyškrabali a extrahovali do chloroformovo-metanolového rozpúšťadla. Produkt s 2-monoacylglycerolmi sa zmydelnil s alkoholickým KOH a po hydrolýze so zriedeným roztokom HCl sa získala zmes MK z C-2 polôh molekúl TAG.
- Získané MK z C-1,3 a C-2 polôh sa po premene na metylestery v mikroautokláve [21] analyzovali technikou rozdeľovacej plynovej chromatografie v týchto podmienkach: Použil sa prístroj Research Gas Chromatograph, mod. 7620 A s plameňovoionizačným detektorem. Teplota nástrekového priestoru: 250 °C; teplota kolonového priestoru (izotermicky): 190 °C; účinná dĺžka kolóny — 200 cm; vnútorný priemer kolóny — 0,2 cm; ako nosič sa použil Celit 545 zmitostí 0,15—0,20 mm po dezaktivácii s kyselinou a dichlórdimetyl silanom; zakotvenú štacionárnu fázu tvoril 20 % DEGJ; mobilnou fázou bol dusík s experimentálne určeným optimálnym prietokovým množstvom — 46,7 ml. min⁻¹; teplota detektora

— 250 °C. Na zápis chromatogramov a ich kvalitatívno-kvantitatívne vyhodnocovanie sa použil plnoautomatický Hewlett-Packard Reporting integrátor, mod. 3380 A.

— Sledovanie obsahu geometrických transizomérov v preesterifikovaných vzorkách sa robilo v IČ oblasti spektra. Na merania sa použil dvojlúčový spektrometer Specord 71 IR. Zaznamenávala sa absorpcie v rozsahu 900—1000 cm⁻¹. Vyhodnocovalo sa absorpcné maximum pri 975 cm⁻¹ za použitia metódy základnej línie [22]. Analyzovali sa 0,5—0,8 g vzorky rozpustené v 10 ml CS₂ po naplnení v kyvetách z NaCl hrúbky 0,028 cm.

— Výsledky analýz polohovo a kvalitatívno-kvantitatívne definovaných MK sa použili ako vstupné údaje pre číslicový počítač Siemens 4004/150 v podmienkach výpočtového programu TRIGST umožňujúceho alfanumerické i grafické interpretácie všetkých typov štruktúr molekúl TAG, vrátane individuálnych štruktúr [8]. Za rovnakých podmienok sa získovali aj štruktúry TAG s definovanými počtami dvojitéh väzieb v molekulách [9].

Výsledky a diskusia

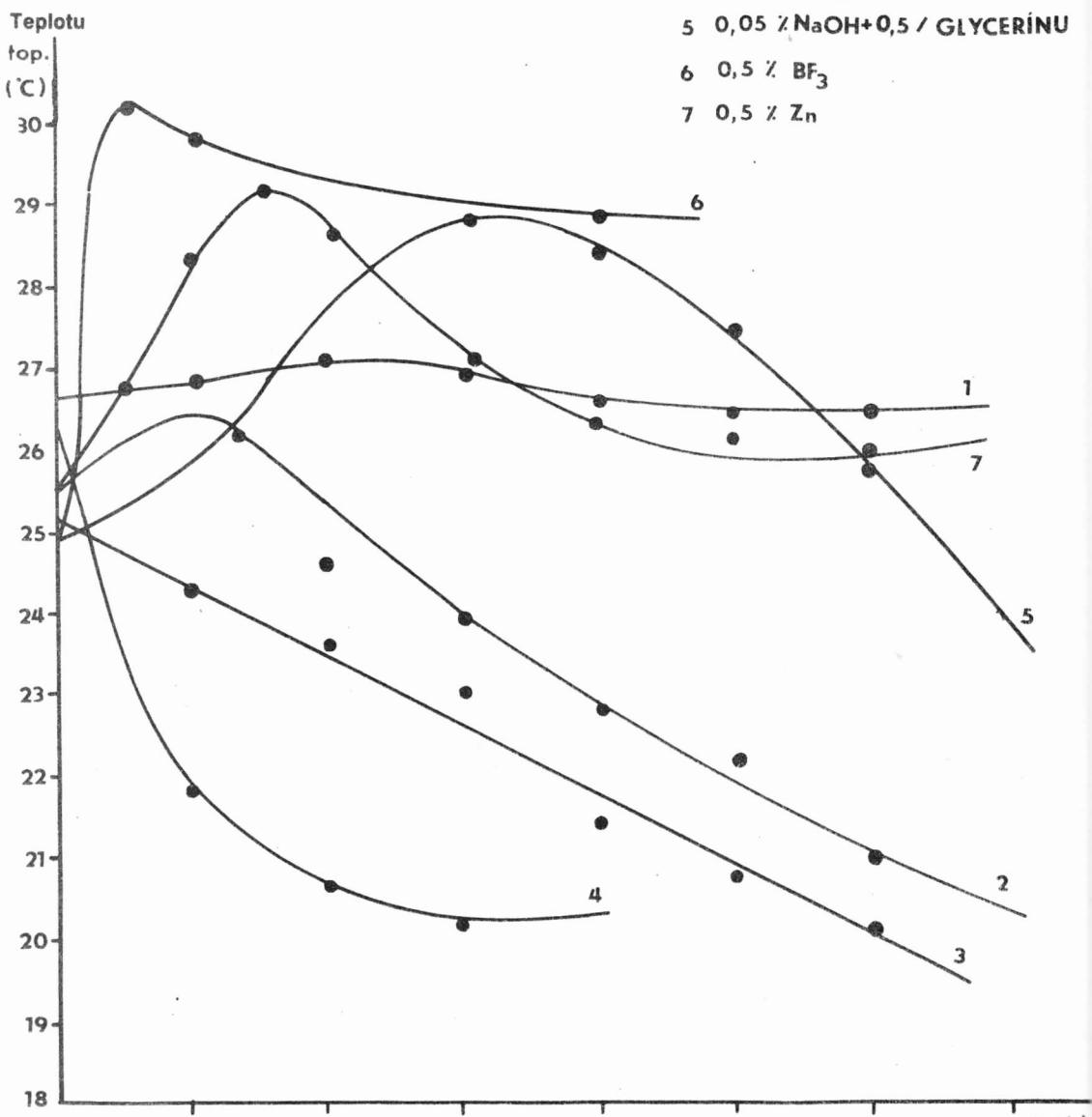
Proces medzimolekulovej výmeny esterov je potencionálnym substituentom procesu PKH pri priemyselnej výrobe jedlých tukov bez obsahu TI. Pri preesterifikačných reakciach dochádza k významným zmenám miest jednotlivých acylov MK, tým k tvorbe nových molekulových štruktúr TAG a v konečnom dôsledku aj k adekvátnym zmenám vlastností produktu preesterifikácie.

Cieľom tejto časti práce bolo získať podklady na porovnanie vlastností a štruktur TAG na modelových produktoch preesterifikácie živočíšnych tukov s rastlinnými olejmi. Súčasne sa robil výber vhodného preesterifikačného katalyzátora.

Z porovnania zvolených katalyzátorov, neriadeného typu preesterifikácie štandardnej zmesi tuku a oleja, preesterifikovanej za štandardných podmienok, vyplýva, že najvýhodnejším z nich bude metanolát sodný. Potvrdzuje to obrázok 1, na ktorom vidieť, že najvýraznejšie zmeny v hodnotách teplôt topení nastali pri použití metanolátového a bórtrifluoridového katalyzátora. Pritom z hladiska plasticity sú výhodnejšie tie katalyzátory, ktoré znižujú hodnotu teploty topenia. Z tohto hľadiska má BF₃ opačný vplyv. Vplyv cínu ako preesterifikačného katalyzátora má za následok trvalý lineárny pokles hodnoty teploty topenia. Ostatné z použitých katalyzátorov pôsobia prechodne.

Experimentálne namenané hodnoty základných fyzikálnochemických veličín pôvodných a preesterifikovaných vzoriek živočíšnych tukov a rastlinných olejov sú v tabuľke 1. Z nej vyplýva, že pomerne najvyššia hodnota teploty topenia, t. j. 33,0 °C sa dosiahla v prípade preesterifikovanej zmesi HL : P = 2 : 1, pričom obsah esenciálnej kyseliny linolovej je relatívne vysoký [17,3 %].

- 1 BEZ KATALYZÁTORA
 2 0,5 % Mg
 3 0,5 % Sn
 4 0,5 % CH_3ONa
 5 0,05 % NaOH + 0,5 % GLYCERÍNU
 6 0,5 % BF_3
 7 0,5 % Zn



Obr. 1. Zmeny hodnôt teploty topenia preesterifikovaných triacylglyceridov v časovej závislosti od druhu použitého katalyzátora.

BEZ KATALYZÁTORA

0,5 % Mg

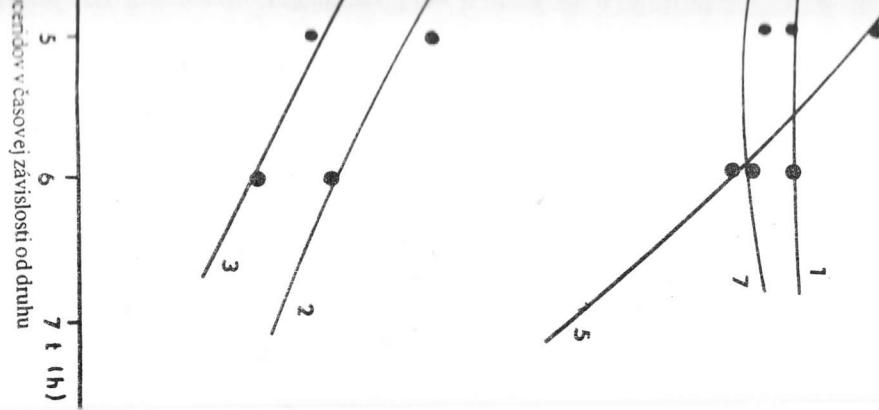
0,5 % Sn

0,5 % CH₃ONa

0,05 % NaOH + 0,5 % GLYCERÍNU

0,5 % BF₃

0,5 % Zn



Tabuľka 1. Základné fyzikálnochemické veličiny v pôvodných a preesterifikovaných vzorkách živočíšnych tukov a rastlinných olejov

Veličiny \ Vzorka	Podz. olej	Slneč. olej	Hov. loj	Bravč. masť	BM : S 1 : 1	BM : S 2 : 1	BM : P 1 : 1	BM : P 2 : 1	HL : S 1 : 1	HL : S 2 : 1	HL : P 1 : 1	HL : P 2 : 1	HL : P 1 : 2
Jódové číslo	99,0	135,0	41,0	64,5	92,0	87,5	82,0	72,0	89,0	72,0	65,5	62,5	79,0
Teplota topenia	-2,0	-16,0	44,5	29,1	24,0	27,2	25,6	29,6	26,8	30,8	30,0	33,0	27,6
Teplota tuhnutia	-	-	33,1	22,9	16,2	18,9	15,3	19,3	19,2	21,0	24,4	24,6	18,4
Penetrácia	-	-	0,96	4,1	-	-	5,4	5,0	5,1	4,15	4,8	3,1	5,1

Čo sa týka pomerov jednotlivých druhov tukov a olejov, optimálnou sa ukazuje byť zmes obsahujúca približne 40 % hovädzieho loja so slnečnicovým olejom. Zvyšovanie obsahu loja nad 50 % je už neefektívne, pretože už nemá na hodnotu teploty topenia výraznejší vplyv.

Výsledky analýz v IČ oblasti spektra jednoznačne potvrdili, že hodnoty absorpcích pásov pri 975 cm^{-1} , ktoré prislúchajú nerovinným deformačným vibráciám transkonfigurácií, sú nulové; to znamená, že k tvorbe TI ani v jednej z preesterifikovaných a sledovaných vzoriek nedošlo. Toto je jedno z najzávažnejších konštatovaní práce; vzhľadom na biologickú hodnotu produktu môže mať rozhodujúci význam.

Zastúpenie jednotlivých MK vo východiskových a preesterifikovaných vzorkách, určené technikou rozdeľovacej plynovej chromatografie uvádzajú tabuľka 2. V tej súvislosti možno poukázať na potvrdený, relatívne najvyšší obsah esenciálnej kyseliny linolovej v slnečnicovom oleji. To ho vzhľadom na racionálnu výživu stavia do popredia v rámci rastlinných olejov samých, ako aj jedlých tukov vyrobených na báze preesterifikačnej reakcie s jeho podielmi.

Výsledné kvalitatívno-kvantitatívne i polohovo definované zastúpenie MK v molekulách TAG východiskových vzoriek živočíšnych tukov uvádzajú tabuľka 3 a vo vzorkách východiskových rastlinných olejov tabuľka 4. Z uvedených hodnôt vyplýva, že napr. kyselina olejová je v podzemnicovom a slnečnicovom oleji zastúpená na

Tabuľka 2. Zastúpenie jednotlivých mastných kyselín v pôvodných preesterifikovaných vzorkách živočíšnych tukov a rastlinných olejov

Vzorka MK %	Podzem. olej	Slneč. olej	Hovädzí loj	Bravč. masť	BM : S 1 : 1	BM : S 2 : 1	BM : P 1 : 1	BM : P 2 : 1
C _{8:0}	—	—	—	—	0,23	0,18	0,34	0,22
C _{10:0}	—	—	0,06	stopy	0,12	0,04	0,05	0,125
C _{10:1}	—	—	0,04	—	—	—	—	—
C _{12:0}	—	—	0,05	1,06	0,28	0,26	0,34	0,41
C _{14:0}	—	—	2,98	stopy	0,76	0,78	0,79	0,57
C _{14:1}	—	—	0,70	—	—	—	—	—
C _{15:0}	—	—	0,23	—	—	—	—	—
C _{16:0}	17,40	4,00	23,00	27,20	21,60	11,30	13,90	19,80
C _{16:1}	—	—	3,50	2,60	4,25	1,18	1,39	1,35
C _{17:0}	—	—	1,80	—	—	—	—	—
C _{18:0}	2,30	2,68	24,00	12,30	6,35	9,75	9,80	7,75
C _{18:1}	39,00	20,60	35,80	31,10	31,40	38,60	40,20	47,20
C _{18:2}	37,00	70,50	6,90	11,30	29,80	28,00	23,50	11,20
C _{18:3}	1,38	0,95	—	4,32	1,98	3,20	2,48	2,30
C _{20:0}	—	—	0,60	—	—	—	—	—
C _{22:0}	2,62	0,50	—	9,25	0,46	—	2,14	1,20
C _{22:1}	0,55	0,42	—	—	3,30	6,10	3,84	4,80
Σ		100,25	99,65	99,66	99,13	100,53	99,39	98,77
								97,925

Tabuľka 2. (pokračovanie)

Vzorka MK %	HL : S 1 : 1	HL : S 2 : 1	HL : P 1 : 1	HL : P 2 : 1	HL : P 1 : 2	HL : S 1 : 3	HL : S 3 : 1	HL : S 4 : 1	HL : S 1 : 2
C _{8:0}	1,23	0,58	0,48	—	—	—	—	—	—
C _{10:0}	0,30	0,72	—	—	—	—	—	—	—
C _{10:1}	0,27	—	—	—	—	—	—	—	—
C _{12:0}	0,15	0,51	—	—	—	—	—	—	—
C _{14:0}	1,44	1,61	0,95	1,46	0,71	0,37	1,57	1,49	0,73
C _{14:1}	0,67	1,45	0,45	0,45	0,36	0,38	0,71	2,08	0,45
C _{16:0}	29,40	28,40	20,80	20,60	16,50	6,80	14,30	33,00	11,50
C _{16:1}	2,70	6,70	2,96	3,52	1,37	2,80	2,10	3,09	1,51
C _{18:0}	15,20	18,00	13,60	19,30	11,40	6,10	21,40	16,40	10,70
C _{18:1}	32,50	27,60	39,20	33,60	36,60	22,00	37,60	26,70	33,00
C _{18:2}	12,50	13,05	19,80	17,30	27,40	58,70	21,60	13,90	40,50
C _{18:3}	0,45	0,58	—	2,00	—	—	—	—	—
C _{20:0}	0,23	—	1,23	1,00	2,00	1,25	0,51	2,27	0,99
C _{22:0}	0,30	—	—	1,00	3,02	—	—	—	0,36
C _{22:1}	0,74	0,41	—	—	0,73	—	—	0,88	0,43
Σ	98,28	99,61	99,47	100,23	100,09	98,40	99,79	99,81	100,17

Tabuľka 3. Výsledné zastúpenia MK na jednotlivých polohách molekúl TAG po hydrolyze s pankreatickou lipázou

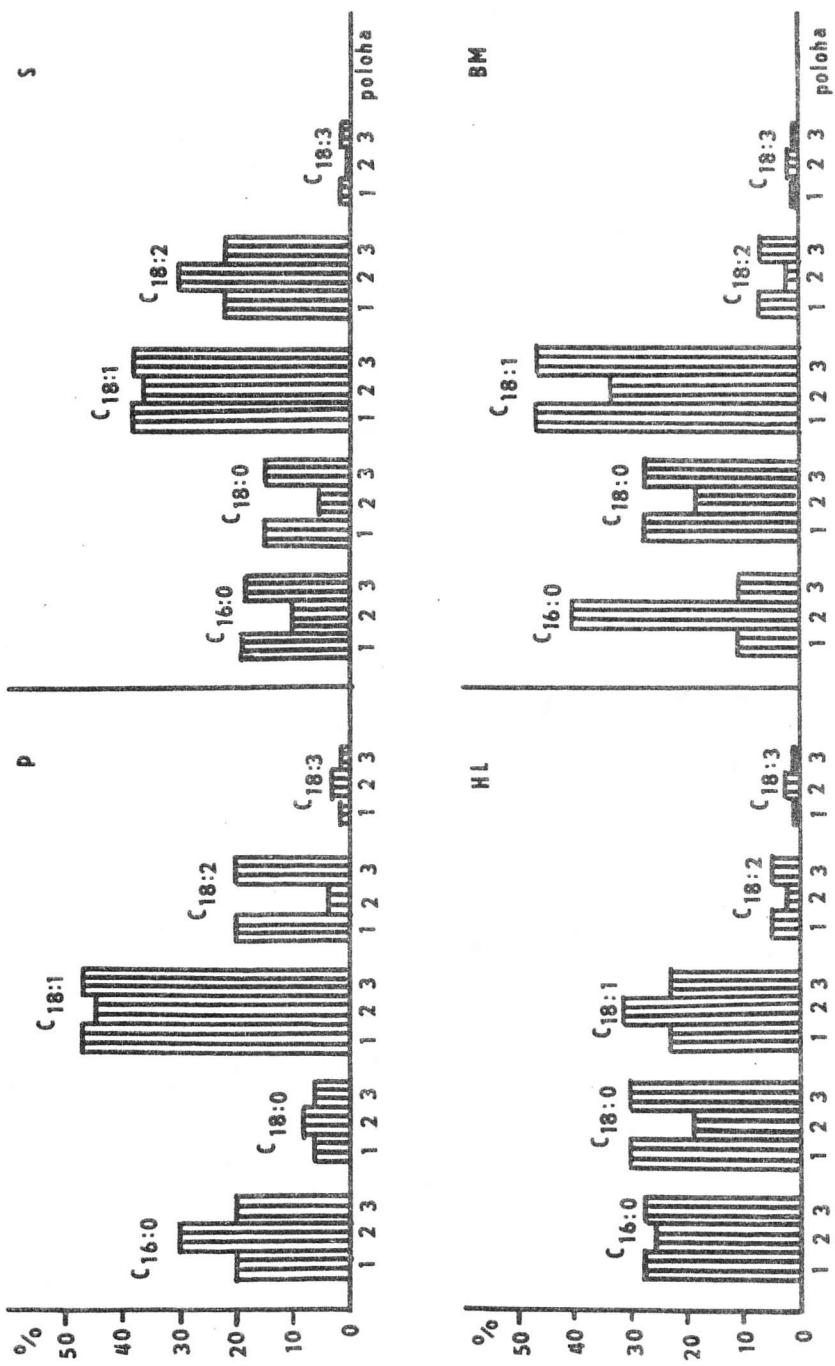
Mastná kyselina	Hovädzí loj			Bravčová mast		
	Poloha			Poloha		
	C - 1	C - 2	C - 3	C - 1	C - 2	C - 3
C _{8:0}	—	—	—	—	—	—
C _{10:0}	0,81	1,09	0,81	—	—	—
C _{10:1}	1,07	1,40	1,07	—	—	—
C _{12:0}	1,67	2,30	1,67	1,06	2,99	1,06
C _{12:1}	1,45	2,02	1,45	—	1,78	—
C _{14:0}	3,64	4,38	3,64	1,64	4,40	1,64
C _{14:1}	1,36	1,93	1,36	—	—	—
C _{15:0}	1,00	1,80	1,00	—	—	—
C _{15:1}	—	1,65	—	—	—	—
C _{16:0}	26,97	26,85	26,85	10,26	39,73	10,26
C _{16:1}	2,52	0,23	2,52	1,77	1,03	1,77
C _{17:0}	1,23	—	1,23	0,39	—	0,39
C _{18:0}	29,88	17,81	29,88	27,08	17,68	27,08
C _{18:1}	23,31	31,06	23,31	46,35	28,22	46,35
C _{18:2}	4,63	2,13	4,63	7,39	1,99	7,39
C _{18:3}	0,37	0,86	0,37	0,64	0,72	0,64
C _{20:0}	—	—	—	1,97	0,04	1,97
C _{20:1}	0,10	—	0,10	0,60	0,12	0,60
C _{22:0}	—	3,91	—	—	0,90	—
C _{24:0}	—	0,58	—	0,95	0,40	0,95

T a b u ľ k a 4. Výsledné zastúpenia MK na jednotlivých polohách molekúl TAG po hydrolýze s pankreatickou lipázou

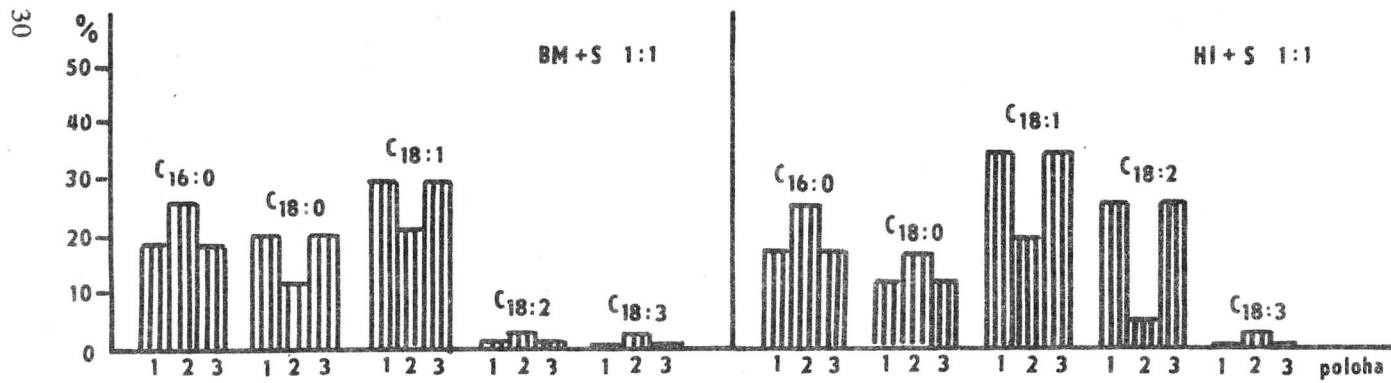
Mastná kyselina	Podzemnicový olej			Slnečnicový olej		
	Poloha			Poloha		
	C - 1	C - 2	C - 3	C - 1	C - 2	C - 3
C _{8:0}	--	--	--	--	--	--
C _{10:0}	--	--	--	2,42	1,87	2,42
C _{10:1}	--	--	--	--	1,94	--
C _{12:0}	--	--	--	--	2,17	--
C _{12:1}	--	--	--	--	2,09	--
C _{14:0}	--	--	--	1,27	3,52	1,27
C _{14:1}	--	--	--	--	--	--
C _{15:0}	--	--	--	--	2,60	--
C _{15:1}	--	--	--	--	--	--
C _{16:0}	18,63	28,61	18,63	18,11	10,06	18,11
C _{16:1}	--	3,94	--	0,65	--	0,65
C _{17:0}	--	--	--	--	--	--
C _{18:0}	6,58	7,40	6,58	14,92	5,33	14,92
C _{18:1}	47,76	45,03	47,76	38,77	38,48	38,77
C _{18:2}	20,13	4,32	20,13	22,29	30,56	22,29
C _{18:3}	1,82	2,98	1,82	0,45	0,17	0,45
C _{20:0}	1,11	--	1,11	--	--	--
C _{20:1}	--	0,96	--	0,10	--	0,10
C _{22:0}	3,97	6,76	3,97	1,02	1,20	1,02

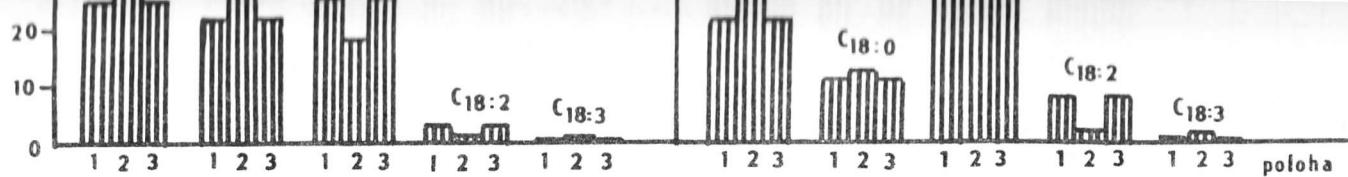
vnútorných C-1,3 a vonkajších C-1,3 polohách ekvimolárne, kým v živočíšnych tukoch už nie. Kyselina stearová v hovädzom loji, bravčovej masti a rastlinnom podzemnicovom i slnečnicovom oleji preferuje vonkajšie C-1,3 polohy; podobne je to v prípade kyseliny linolovej, avšak s výnimkou slnečnicového oleja. V slnečnicovom oleji je kyselina linolová najviac zastúpená na vnútornej C-2 polohe. Kyselina palmitová v podzemnicovom oleji preferuje vnútornú polohu, v slnečnicovom vonkajšiu, v bravčovej masti vnútornú a v hovädzom loji je kyselina palmitová zastúpená ekvimolárne na vonkajších i vnútorných polohách molekúl TAG. Tieto polohové relácie MK sú v zhode s teóriou Vander Wala [23] o 1,3 a 2 obmedzene náhodnej distribúcii MK v molekulách TAG. Zhodnými sa ukazujú prezentované výsledky čo do zastúpenia kyseliny linolovej na vnútornej C-2 polohe slnečnicového a podzemnicového oleja s tými výsledkami, ktoré vo svojej poslednej práci uvádzajú Jáky a Kurnik [24].

Za rovnakých podmienok polohovo i kvalitatívno-kvantitatívne definované MK všetkých preesterifikovaných vzoriek živočíšnych tukov s rastlinnými olejmi sú pre lepšiu názornosť interpretované a súčasne porovnané vo forme histogramov na obrázkoch 2—4. V nich sa uvádzajú iba hlavné MK, konkrétnie laurová, palmitová, stearová, olejová, linolová a linolénová.

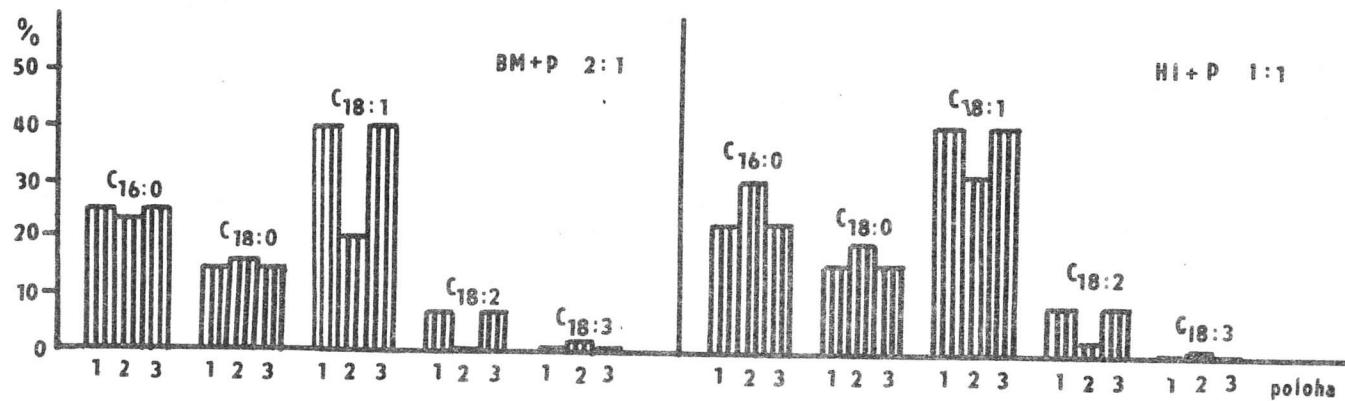


Obr. 2. Histogramové porovnanie hlavných mastných kyselin na C-1,3 a C-2 polohách triacylglycerolov v pôvodných vzorkách podzemnicového a slnečnicového oleja, hovädzieho loja a bravčovej masti.





Obr. 3. Histogramové porovnanie hlavných mastných kyselín v preesterifikovaných vzorkách bravčovej masti so slnečnicovým olejom (1:1) a hovädzieho loja s podzemnicovým olejom (1:1 a 2:1).



T a b u ĩ k a 5a. Kópia výstupu tlače počítača podľa programu TRIGST

Vzorka: bravčová mast

Individuálne štruktúry tvoriace združené formy TAG							
Počet	Polohy individuálnych mastných kyselín			Hmot. %	Móly	Mólový zlomok	Mol. %
	C - 1	C - 2	C - 3				
	S	S	S				
1	18:0	18:0	18:0	0.478	0.005	0.00560	0.560
2	16:0	16:0	16:0	0.418	0.005	0.00541	0.541
3	16:0	16:0	18:0	0.729	0.009	0.00912	0.912
4	16:0	18:0	16:0	0.157	0.002	0.00196	0.196
5	18:0	16:0	16:0	0.729	0.009	0.00912	0.912
6	18:0	18:0	16:0	0.274	0.003	0.00331	0.331
7	18:0	16:0	18:0	1.272	0.015	0.01539	1.539
8	18:0	14:0	18:0	0.141	0.002	0.00176	0.176
9	16:0	18:0	18:0	0.274	0.003	0.00331	0.331
10	14:0	16:0	18:0	0.117	0.001	0.00151	0.151
11	18:0	16:0	20:0	0.140	0.002	0.00164	0.164
12	20:0	16:0	18:0	0.140	0.002	0.00164	0.164
13	18:0	16:0	14:0	0.117	0.001	0.00151	0.151
	suma S	U	S	4.985	0.059	0.06129	6.129
1	18:0	18:1	18:0	0.903	0.010	0.01061	1.061
2	16:0	18:1	16:0	0.297	0.004	0.00372	0.372
3	16:0	18:1	18:0	0.518	0.006	0.00628	0.628
4	18:0	18:1	16:0	0.518	0.006	0.00628	0.628
	suma			2.236	0.026	0.0269	2.690
Rovnako sa potom počítajú a tlačia všetky z typov: SSU, USS, USU, SUU so všetkými individuálnymi MK, až nakoniec UUU							
	U	U	U				
1	18:1	18:1	18:1	6.063	0.068	0.07154	7.154
2	18:1	18:1	22:1	1.202	0.013	0.01334	1.334
3	18:1	18:1	18:2	0.967	0.011	0.01143	1.143
4	18:1	22:1	18:1	0.593	0.006	0.00658	0.658
5	18:1	18:2	18:1	0.428	0.005	0.00506	0.506
6	18:1	18:3	18:1	0.155	0.002	0.00183	0.183
7	22:1	18:1	18:1	1.202	0.013	0.01334	1.334
8	18:2	18:1	18:1	0.967	0.011	0.01143	1.143
9	18:1	18:1	16:1	0.232	0.003	0.00282	0.282
10	22:1	22:1	18:1	0.118	0.001	0.00123	0.123
11	18:1	12:1	18:1	0.382	0.005	0.00499	0.499
12	22:1	18:1	22:1	0.238	0.002	0.00250	0.250
13	18:1	16:1	18:1	0.221	0.003	0.00270	0.270
14	18:2	18:1	18:2	0.154	0.002	0.00183	0.183
15	16:1	18:1	18:1	0.232	0.003	0.00282	0.282
16	18:1	22:1	22:1	0.118	0.001	0.00123	0.123
17	18:2	18:1	22:1	0.192	0.002	0.00213	0.213
18	22:1	18:1	18:2	0.192	0.002	0.00213	0.213
	suma		konečná	13.653	0.152	0.15892	15.892
145	suma			83.630	0.957	1.00000	100.000

Tabuľka 5b. Kópia výstupu tlače počítača podľa programu TRIGST
Vzorka: bravčová mast

Individuálne štruktúry TAG definovaným počtom dvojitéh väzieb											
Počet dvojitéh väzieb	ISTM			Hmot. %	Móly	Mólový zlomok	Mol. %				
	Polohy MK										
	C – 1	C – 2	C – 3								
$N = 0$	18:0	18:0	18:0	0.478	0.005	0.00560	0.560				
	16:0	16:0	16:0	0.418	0.005	0.00541	0.541				
	16:0	16:0	18:0	0.729	0.009	0.00912	0.912				
	16:0	18:0	16:0	0.157	0.002	0.00196	0.196				
	18:0	16:0	16:0	0.729	0.009	0.00912	0.912				
	18:0	18:0	16:0	0.274	0.003	0.00331	0.331				
	18:0	16:0	18:0	1.272	0.015	0.01539	1.539				
	18:0	14:0	18:0	0.141	0.002	0.00176	0.176				
	16:0	18:0	18:0	0.274	0.003	0.00331	0.331				
	14:0	16:0	18:0	0.117	0.001	0.00151	0.151				
	18:0	16:0	20:0	0.140	0.002	0.00164	0.164				
	20:0	16:0	18:0	0.140	0.002	0.00164	0.164				
	18:0	16:0	14:0	0.117	0.001	0.00151	0.151				
	suma			4.985	0.059	0.06129	6.129				
Rovnako sa potom počítajú a tlačia všetky z typov: $N = 1, N = 2, N = 3$ so všetkými individuálnymi MK, až nakoniec $N = 4$											
$N = 4$	18:1	18:1	18:2	0.967	0.011	0.01143	1.143				
	18:1	18:2	18:1	0.428	0.005	0.00506	0.506				
	18:2	18:1	18:1	0.967	0.011	0.01143	1.143				
	18:2	18:1	22:1	0.192	0.002	0.00213	0.213				
	18:1	16:0	18:3	0.118	0.001	0.00144	0.144				
	22:1	18:1	18:2	0.192	0.002	0.00213	0.213				
	18:3	16:0	18:1	0.118	0.001	0.00144	0.144				
	suma			3.197	0.036	0.03771	3.771				
	$N = 5$	18:1	18:3	18:1	0.155	0.002	0.00183	0.183			
$N = 5$	18:2	18:1	18:2	0.154	0.002	0.00183	0.183				
	suma			0.309	0.004	0.00366	0.366				
$N = 6$	suma			0.000	0.000	0.00000	0.000				
$N = 7$	suma			0.000	0.000	0.00000	0.000				
$N = 8$	suma			0.000	0.000	0.00000	0.000				
$N = 9$	suma			0.000	0.000	0.00000	0.000				
	suma	konečná		83.630	0.957	1.00000	100.000				

Nadväzne sa všetky pôvodné i preesterifikované vzorky živočíšnych tukov a rastlinných olejov zhodnotili pomocou výpočtového programu TRIGST (Triglyceride Structures). Jeho vstupnými údajmi sú numerické hodnoty tabuľiek 3 a 4, resp. podklady k obrázkom 2—4. Program umožňuje všetky výpočty a alfanumerické interpretácie všetkých typov štruktúr molekúl TAG v ich koncentračných vyjadre-

niach: hmotnostné %, počty mólov, mólové %, mólové zlomky vždy pri rešpektovaní polohy každej individuálnej MK na určitej z troch možných polôh v molekulách TAG. Popri tom sa v jeho podmienkach počíta celkový možný počet štruktúr, ktorý zodpovedá analyticky zistenému počtu MK podľa vzťahu $N = n^3 + 3n^2 + 2n/6$ (N je celkove možný počet štruktúr; n je počet zistených MK). Výsledky sa tlačia v 10 separátnych tabuľkách i v histogramovej interpretácii výsledkov s celkovou pod-

T a b u l k a 6. Sumárne hodnoty čistých, dizmesných a trizmesných triacylglycerolov pôvodných a preesterifikovaných vzoriek

Typ TAG štruktúr	Druh vzorky						
	BM + S 1 : 1	HL + S 1 : 1	HL + S 2 : 1	BM + P 1 : 1	BM + P 2 : 1	HL + P 1 : 1	BM + S 2 : 1
AAA	5,471	4,841	6,375	9,709	6,532	9,130	7,732
AAB	8,930	8,233	10,836	9,541	7,840	10,204	9,442
ABA	8,407	6,044	7,732	8,435	8,339	7,585	5,739
BAA	8,930	8,233	10,836	9,541	7,340	10,204	9,442
BBA	5,793	4,350	6,886	6,635	5,354	8,196	5,392
BAB	11,428	17,289	9,078	15,850	15,854	12,503	17,290
ABB	5,793	4,350	6,586	6,635	5,354	8,195	5,392
ABC	6,151	5,789	6,928	4,045	4,359	5,511	3,661
ACB	5,758	4,605	5,433	4,466	5,357	4,740	3,260
BAC	10,716	12,937	8,270	8,316	11,723	6,733	12,865
BCA	5,758	4,605	5,438	4,466	5,357	4,740	3,260
CAB	10,716	1,955	8,270	5,316	11,728	6,738	12,365
CBA	6,151	5,789	6,928	4,045	4,359	5,511	3,661

T a b u l k a 6 (pokračovanie)

Typ TAG štrukt.	Druh vzorky					
	HL + P 2 : 1	HL + P 1 : 2	P	S	HL	BM
AAA	5,608	9,629	12,175	8,472	6,279	8,255
AAB	6,928	9,508	11,002	5,904	8,463	8,961
ABA	7,016	9,227	6,349	9,674	9,998	3,191
BAA	6,928	9,508	11,002	5,904	8,463	8,961
BBA	9,592	8,306	6,583	11,855	7,767	5,573
BAB	10,348	11,515	13,680	9,039	9,377	19,347
ABB	9,592	8,306	6,583	11,855	7,767	5,573
ABC	7,006	5,075	4,669	4,303	4,804	3,773
ACB	6,900	5,461	3,604	7,754	8,143	1,226
BAC	8,089	6,465	7,790	6,593	7,996	14,821
BCA	6,900	5,461	3,604	7,754	8,143	1,226
CAB	8,089	6,465	7,790	6,593	7,996	14,821
CBA	7,006	5,075	4,669	4,303	4,804	3,773

mienkou, že sa tlačia iba hodnoty presahujúce $1 \cdot 10^{-3}$ hmotn. %. Kópie výstupných tabuľiek s vypočítanými združenými štruktúrami typu SSS až UUU (S — nasýtená MK a U — nenasýtená MK) hovädzieho loja a štruktúr vyjadrujúcich molekuly TAG hovädzieho loja s definovanými počtami dvojitéh väzieb v nich sú doložené tabuľkami 5 a 6.

Na podklade takto koncipovaného metodického prístupu k štúdiu štruktúr TAG a potom hromadným výpočtovým spracovaním polohovo i kvalitatívno-kvantitatívne definovaných MK vo všetkých preesterifikovaných vzorkách živočíšnych tukov a rastlinných olejov sa získal rozsiahly súbor exaktných štruktúrnych relácií, dovoľujúcich niektoré zovšeobecnenia, resp. zjednodušenia funkčných závislostí medzi zmenami štruktúr a zmenami výsledných vlastností preesterifikovaných TAG, ktoré konkrétnejšie opíšeme v nasledujúcom čísle.

Literatúra

1. SINCLAIR, A. J.—COLLONS, F. D.: Biochim. biophys. Acta, 152, 1968, s. 498.
2. RINSE, J.: Int. Lab., 9/10, 1973, s. 11.
3. WEST, C. E.—REDGRAVE, T. G.: Int. Lab., 3/4, 1975, s. 45.
4. WHITE, H. B., Jr.: in R. Wood: Tumor Lipids. Champaign, Ill., American Oil Chem. Soc. 1973.
5. KOMAN, V.: Štúdium vyšších nenasýtených mastných kyselín a ich izomérov. Kandidátska dizertačná práca. Bratislava, CHTF SVŠT 1963.
6. KOMAN, V.: Štúdium štruktúr lipidov a ich prírodných zmesí. Habilitačná práca. Bratislava, CHTF SVŠT 1967.
7. KOMAN, V.—KOTÚČ, J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 54, 1977, s. 54.
8. KOMAN, V.—KOTÚČ, J.—CSICSYOVÁ, M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 1978, s. 629.
9. KOMAN, V.—CSICSYOVÁ, M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 1978, s. 629.
10. KOMAN, V.—HOJEROVÁ, J.—CSICSYOVÁ, M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 59, 1981, s. 102.
11. KOMAN, V. a spol.: Štúdium štruktúr lipidov so zreteľom k ich výživovej hodnote a technologickej kvalite. Čiastková správa, časť 2. Bratislava, CHTF SVŠT 1978.
12. KOMAN, V. a spol.: Štúdium štruktúr lipidov s ohľadom na ich výživovú hodnotu a technologickú kvalitu. Záverečná správa. Bratislava, CHTF SVŠT 1980.
13. KOMAN, V.: Štruktúry lipidov vo vzťahu k ich výživovej hodnote a technologickej kvalite. Doktorská dizertácia. Bratislava, CHFP SVŠT 1982.
14. GENDER, K. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 53, 1976, s. 417.
15. SRENEVASAN, B.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 1978, s. 796.
16. GROTHUES, B.—KAUFMANN, H. P.: Fette, Seifen, Anstr., 61, 1959, s. 425.
17. DEL ROSARIO—RICARDO, R.: Res. Bull., 32, 1977.
18. Jednotné analytické metódy. JAM, č. 11 — Tuky — MPPV, Praha 1956.
19. ETTEL, V.: Organická technológia I. Praha, SNTL 1955.
20. LUDDY, F. E.—BARFORD, R. A.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 37, 1960, s. 447.
21. PEISKER, K. V.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 41, 1964, s. 87.
22. A. O. C. S. Official and Tentative Methods, Cd-14-61.
23. VANDER WALL, R. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 37, 1960, s. 18.
24. JÁKY, M.—KURNIK, E.: Fette, Seifen, Anstr., 83, 1981, s. 267.

О возможностях моделирования пищевых жиров с избранной суммой итоговых свойств

1. Вступительные данные и работы

Резюме

Автор дает обзор изучения процесса неуправляемой межмолекулярной переэтерификации растительных масел (подсолнечное масло, арахисовое масло) с животными жирами (говяжье сало, свиное сало) в различных соотношениях. Было изучено влияние катализаторов: Sn, Mg, BF_3 , CH_3ONa , NaOH в глицерине. Оптимальным оказался метаноловый катализатор.

По результатам исследования полосы поглощения при 975 cm^{-1} инфракрасной области спектра можно констатировать, что ни в одном образце реакции переэтерификации не было обнаружено наличия геометрических трансизомеров.

Подлинные и переэтерифицированные образцы жиров были подвергнуты комплексному структурному анализу. При помощи расчетной программы ТРИГСТ были получены результаты, позволяющие найти определенные корреляции, или же упрощение функциональной зависимости изменений результирующих свойств переэтифицированного продукта от изменений определяемых структур триацилглицеринов.

A contribution to modelling possibilities of edible fats with respect to chosen complex of resulting properties

I. Preliminary knowledge and works

Summary

The work deals with a survey of a process study of the uncontrolled intermolecular pre-esterification of vegetable oils (sunflower, peanut) with animal fats (beef tallow, lard) in different concentrations. At the same time the influences of catalysts Sn, Mg, BF_3 , CH_3OHNa and NaOH in glycerol have been verified. The methanol catalyst appeared as optimum.

On the basis of results from absorption band studied at 975 cm^{-1} of infra-red spectrum area it was possible to state, that none of the samples of the pre-esterification reaction showed the presence of geometric transisomers.

The original as well as pre-esterified fat samples were subjected to a complex structural analysis. With the computer programme TRIGST results were achieved permitting certain correlations, resp. simplifications in the direction of functional dependences of changes in the pre-esterified product resulting properties on changes in the defined triacylglycerol structures.