

## Vplyv parciálnej katalytickej hydrogenácie na štruktúru triacylglycerolov repkového oleja

ŠTEFAN SCHMIDT – PAVOL BOHOV – JÁN MAJERČÁK

**Súhrn.** V práci sme študovali vplyv priemyselnej parciálnej katalytickej hydrogenácie na zastúpenie a distribúciu mastných kyselín v molekulách triacylglycerolov stuženého repkového oleja. V porovnaní s krajnými sn-1,3 polohami sme zistili vyšší obsah neprirodzených geometrických a polohových izomérov nenasýtených mastných kyselín v strednej, biologicky významnej sn-2 polohe molekúl TAG.

Dominujúcim geometrickým izomérom bola kyselina elaidová (18:1 $\omega$ 9t) a pravdepodobne izomér 18:1 $\omega$ 10t, kým polohové izoméry monoénových mastných kyselín boli najviac zastúpené prirodzenou formou kyseliny olejovej (18:1 $\omega$ 9c).

V technologickom procese parciálnej katalytickej hydrogenácie (PKH) dochádza k podstatným zmenám v štruktúre mastných kyselín a molekúl triacylglycerolov stužovaných olejov. Polohové a geometrické izoméry nenasýtených mastných kyselín sú trvalým dôsledkom procesu PKH, čo následne ovplyvňuje nutričnú hodnotu tukovej zložky potravín. Preto z hľadiska racionálnej výživy, ale aj pri štúdiu mechanizmu a optimalizácie procesu PKH je nevyhnutné poznať distribúciu izomérov mastných kyselín v jednotlivých polohách triacylglycerolových molekúl [1].

Problematiku komplexných vlastností zmenených štruktúr mastných kyselín (MK) a triacylglycerolov (TAG) prvýkrát na Slovensku zhrnuje Koman [2]. Strocchi [3] neskôr zistil, že *trans*-nenasýtené MK (predovšetkým *trans*-18:1) vznikajú prednostne v strednej polohe (poloha sn-2) molekúl TAG stužených olejov. Hydrogenácia a izomerizácia nenasýtených MK prebieha teda najmä v polohe sn-2 triacylglycerolov. Opačného názoru je Suzuki a Murase [4], ktorí zistili, že rýchlosť hydrogenácie nesúvisí s polohou acylov MK v mo-

---

Ing. Štefan Schmidt, CSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Ing. Pavol Bohov, CSc., Výskumný ústav gerontológie, 901 01 Malacky.

Ing. Ján Majerčák, Palma, š. p., ul. Febr. víťazstva 76, 836 04 Bratislava.

lekule TAG a je priamoúmerná stupňu nenasýtenosti mastných kyselín. Tvorba *trans*-izomérov (TI) je rovnocenná v polohách sn-1,3 (krajné polohy) a v polohe sn-2 a je v relácii s poklesom jódového čísla (JČ), resp. k izomerizačnému pomeru ( $TI = \Delta trans / \Delta JČ$ ), ktorý závisí od konkrétnych hydrogenačných podmienok. Kaimal a Lakshminarayana [5] sledovali PKH rôznych olejov za selektívnych podmienok stužovania s Ni katalyzátorom. Na rozdiel od predchádzajúcich dvoch zistení uzatvárajú, že diénová kyselina linolová (18:2) sa prednostne hydrogenuje v krajných polohách (sn-1,3) molekúl TAG. Práca Carpentera a kol. [6] uvádza pomery obsahov *trans*-monoénových MK v polohách sn-2 ku krajným polohám sn-1,3 triacylglycerolov v piatich náhodne vybraných rôznych konzumných tukoch. Numericky nadobudli pomery tieto variabilné hodnoty: 0,5, 2,0, 1,9, 1,5 a 1,1.

Z uvedeného prehľadu literatúry je zjavná názorová rozpornosť v oblasti preferencie hydrogenácie acylov MK v rámci molekúl triacylglycerolov, čo zrejme súvisí aj s celkovým nedostatkom odborných prác zameraných na tento problém. Cieľom našej práce je prispieť k problematike štúdia vplyvu procesu PKH na zmenu štruktúry a distribúciu mastných kyselín v triacylglyceroloch jedlých olejov v podmienkach priemyselného stužovania.

## Materiál a metódy

Na sledovanie štruktúrnych zmien MK a TAG sme použili polorafinádu z repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej. Základný olej sme odobrali priamo zo stužovacieho autoklávu v š. p. Palma, Bratislava, pred nasýtením reaktora vodíkom, finálnu vzorku potom po skončení stužovacieho procesu. Technologické podmienky priemyselného procesu PKH boli takéto: množstvo oleja 5000 kg, množstvo použitého Ni katalyzátora (STZ, Ústí n. Labem) 150 kg a nového 24 kg, štartovacia a konečná teplota stužovania bola 120 °C a 175 °C, tlak vodíka 0,24 MPa, rýchlosť miešania 900 ot.min<sup>-1</sup>, čas stužovania 6,5 hodiny. Stužený repkový olej mal teplotu topenia 33,5 °C.

Vo vzorke pôvodného (mäkkého) a hydrogenovaného oleja sme po odfiltrovaní katalyzátora stanovili jódové číslo podľa Hanuša (JČ), číslo kyslosti (ČK) a peroxidové číslo (PČ) podľa ČSN 58 0101 – Metody zkoušení tuků a olejů. Obsah *trans*-izomérov nenasýtených MK vyjadrených ako trielaidín sme stanovili infračervenou spektroskopiou podľa AOCS metódy Cd 14-61 [7]. Obsah mydla a vody v polorafináde a hmotnostné zastúpenie látok obsahujúcich fosfor sme stanovili podľa ON 58 0102 (Provozní metody zkoušení olejin, tuků a olejů) a ČSN 58 0103 (Metody zkoušení tuků a olejů). Oxidač-

nú stabilitu mäkkého a stuženého repkového oleja sme vyjadrili tzv. indukčnou periódou (IP) oxidácie, podľa zrýchlenej a automatizovanej verzie Swiftovoho testu [8].

Zastúpenie a distribúciu MK v jednotlivých polohách molekúl TAG sme určili metódou enzýmovej deacylácie triacylglycerolov pankreatickou lipázou [9]. Produkty lipolýzy (monoacylglyceroly, diacylglyceroly, voľné MK a nezreagované TAG) sme oddelili na tenkej vrstve adsorbentu (Kieselgel G 60, Merck) vyvinutím v elučnej sústave hexán-dietyléter-kyselina mravčia v objemovom pomere 80:20:2. Preesterifikácia separovaných acylglycerolov (2-MAG a 1,2(2,3)-DAG) na metylestery MK a podmienky rozdeľovacej plynovej chromatografie na náplňovej kolóne (Hewlett-Packard 7620A) a kapilárnej kolóne (Carlo Erba Fractovap 4160) uvádzajú práce [10, 11].

## Výsledky a diskusia

Základné chemické parametre, zloženie mastných kyselín mäkkého a stuženého oleja (náplňová GLC kolóna) a celkový obsah *trans*-izomérov nenasýtených MK sú v tabuľke 1. Polorafináda obsahovala stopový obsah mydla a vody, množstvo látok obsahujúcich fosfor v prepočte na stearooleolecítín bol 0,11 %.

**Tabuľka 1.** Základná charakteristika polorafinády (mäkký olej) a stuženého repkového oleja  
**Table 1.** Basic characteristics of semi-refined oil (soft oil) and hydrogenated rape seed oil

Parameter	Mäkký olej <sup>1</sup>	Stužený olej <sup>2</sup>
Jódové číslo <sup>3</sup> [g.J <sub>2</sub> .100 g <sup>-1</sup> ]	99,2	76,2
Číslo kyslosti <sup>4</sup> [mg KOH.g <sup>-1</sup> ]	0,32	0,49
Peroxidové číslo <sup>5</sup> [μmol O.g <sup>-1</sup> ]	7,24	2,38
Indukčná perióda oxidácie <sup>6</sup> [h]	4,25	8,0
Kys. palmitová, <sup>7</sup> 16:0 [hm. %] <sup>8</sup>	5,6	5,8
Kys. stearová, <sup>9</sup> 18:0 [hm. %]	3,8	9,9
Kys. olejová, <sup>10</sup> 18:1 [hm. %]	62,7	79,7
Kys. linolová, <sup>11</sup> 18:2 [hm. %]	18,3	2,5
Kys. linolénová, <sup>12</sup> [hm. %]	8,0	1,3
Kys. eruková, <sup>13</sup> 22:1 [hm. %]	1,6	0,8
Suma <i>trans</i> -izomérov <sup>14</sup> [hm. %]	15,7	54,4

<sup>1</sup>Soft oil; <sup>2</sup>Hydrogenated oil; <sup>3</sup>Iodine value; <sup>4</sup>Acid value; <sup>5</sup>Peroxide value; <sup>6</sup>Induction period of oxidation; <sup>7</sup>Palmitic acid; <sup>8</sup>wt %; <sup>9</sup>Stearic acid; <sup>10</sup>Oleic acid; <sup>11</sup>Linoleic acid; <sup>12</sup>Linolenic acid;

<sup>13</sup>Erucic acid; <sup>14</sup>*trans*-isomers total.

Percentuálny obsah *trans*-izomérov, ale aj hodnota jódového čísla a zloženie mastných kyselín mäkkého oleja svedčia o tom, že v hydrogenačnom zariadení sa nachádzalo určité množstvo tuku z predchádzajúcej šarže, vnesené prídavkom už použitého Ni katalyzátora. Analýzou takto odobraného základného oleja sme eliminovali chybu spôsobenú nevyhnutným technologickým režimom a charakterizovali skutočný stav pri začatí procesu PKH.

Na základe štruktúrnej enzýmovej analýzy triacylglycerolov pankreatickou lipázou a separácie metylesterov MK z produktov lipolýzy na kapilárnej GLC kolóne (78 m) so zakotvenou kyanopolysiloxánovou fázou SP-2340, uvádzame v tabuľke 2 detailné zastúpenie MK v pôvodných triacylglyceroloch, monoacylglyceroloch (2-MAG, stredná poloha) a diacylglyceroloch (1,3-

**Tabuľka 2.** Zloženie mastných kyselín v pôvodných a stužených acylglyceroloch repkového oleja hydrogenovaného v š. p. Palma, Bratislava

**Table 2.** Fatty acids composition of starting and hydrogenated acylglycerols in rape seed oil hydrogenated in Palma, Bratislava

MK <sup>1</sup> [mol. %]	Mäkký olej <sup>2</sup>			Stužený olej <sup>3</sup>		
	TAG	2-MAG	1,3-DAG	TAG	2-MAG	1,3-DAG
16:0	5.85	0.78	8.38	5.90	0.89	8.40
18:0	4.01	1.36	5.34	12.00	6.66	14.67
18:1 ω 7t	0.22	0.32	0.17	0.83	1.11	1.38
18:1 ω 10t <sup>+</sup>	4.00	3.46	4.27	16.05	14.48	16.84
18:1 ω 9t	3.11	3.06	3.14	12.28	12.59	12.12
18:1 ω 8t <sup>+</sup>	2.80	3.01	2.70	10.54	11.83	9.90
18:1 ω 7t	2.33	2.81	2.09	9.18	11.20	8.17
18:1 ω 10c <sup>+</sup>	—	—	—	9.60	8.62	10.09
18:1 ω 9c	46.46	43.80	47.79	11.71	17.70	8.72
18:1 ω 7c	3.85	2.10	4.72	3.75	4.89	3.18
18:1 ω 7c	0.58	0.64	0.55	1.65	2.46	1.24
18:1 ω 7c	0.42	0.49	0.38	1.18	1.81	0.86
18:2 ω 6t, t	0.22	0.18	0.24	0.37	0.76	0.18
18:2 ω 6c, t	0.20	0.59	st	0.30	0.38	0.26
18:2 ω 6t, c	0.37	0.54	0.29	0.95	2.51	0.17
18:2 ω 6c, c	15.04	27.41	8.86	0.39	0.90	0.14
20:0	0.82	—	1.23	1.04	0.35	1.38
18:3 all	6.05	9.18	4.48	0.73	0.31	0.94
20:1 all	1.56	0.18	2.25	0.20	—	0.30
22:0	0.55	—	0.82	0.59	0.19	0.79
22:1 all	1.38	—	2.07	0.49	—	0.74
24:0	0.15	—	0.22	0.22	0.32	0.17

<sup>+</sup>Predpokladaná látka, neoverená štandardom; Compound suggested, not verified by standard.

<sup>1</sup>Fatty acid; <sup>2</sup>Soft oil; <sup>3</sup>Hydrogenated oil.

-DAG, krajné polohy) mäkkého a stuženého repkového oleja. Zastúpenie MK v krajných polohách triacylglycerolov (charakterizované 1,3-DAG) sme vypočítali z výsledkov analýzy TAG a 2-MAG využitím výpočtového programu TAGST v jazyku FORTRAN [12].

Z údajov v tabuľke 2 vyplýva zjavná migrácia dvojitej väzby pozdĺž C-reťazcov nenасыtených mastných kyselín, ako aj geometrická izomerizácia *cis*-väzby na *trans*-väzbu. Trojnásobný vzrast obsahu kyseliny stearovej (18:0) svedčí o relatívne nízkej selektivitě stužovacieho procesu. Vzhľadom na nezmenený obsah kyseliny palmitovej (16:0) v strednej aj krajných polohách molekúl TAG oboch olejov konštatujeme, že najmä v ostatnom čase diskutovaný problém tzv. hydrogén preesterifikácie v tomto prípade nenastal. Obsah 16:0 16:0 v polohách sn-2 a sn-1,3 je dobrým vodidlom na identifikáciu prípadných preesterifikačných reakcií, pretože jej obsah neovplyvňuje proces PKH. Predchádzajúce konštatovanie je v rozpore so zistením v [13], v ktorej autori dokázali rearanžovanie acylov MK (najmä 16:0) mechanizmom interhydrogén alebo intrahydrogén preesterifikácie čiastočne stuženého (JČ 80) bavlníkového oleja.

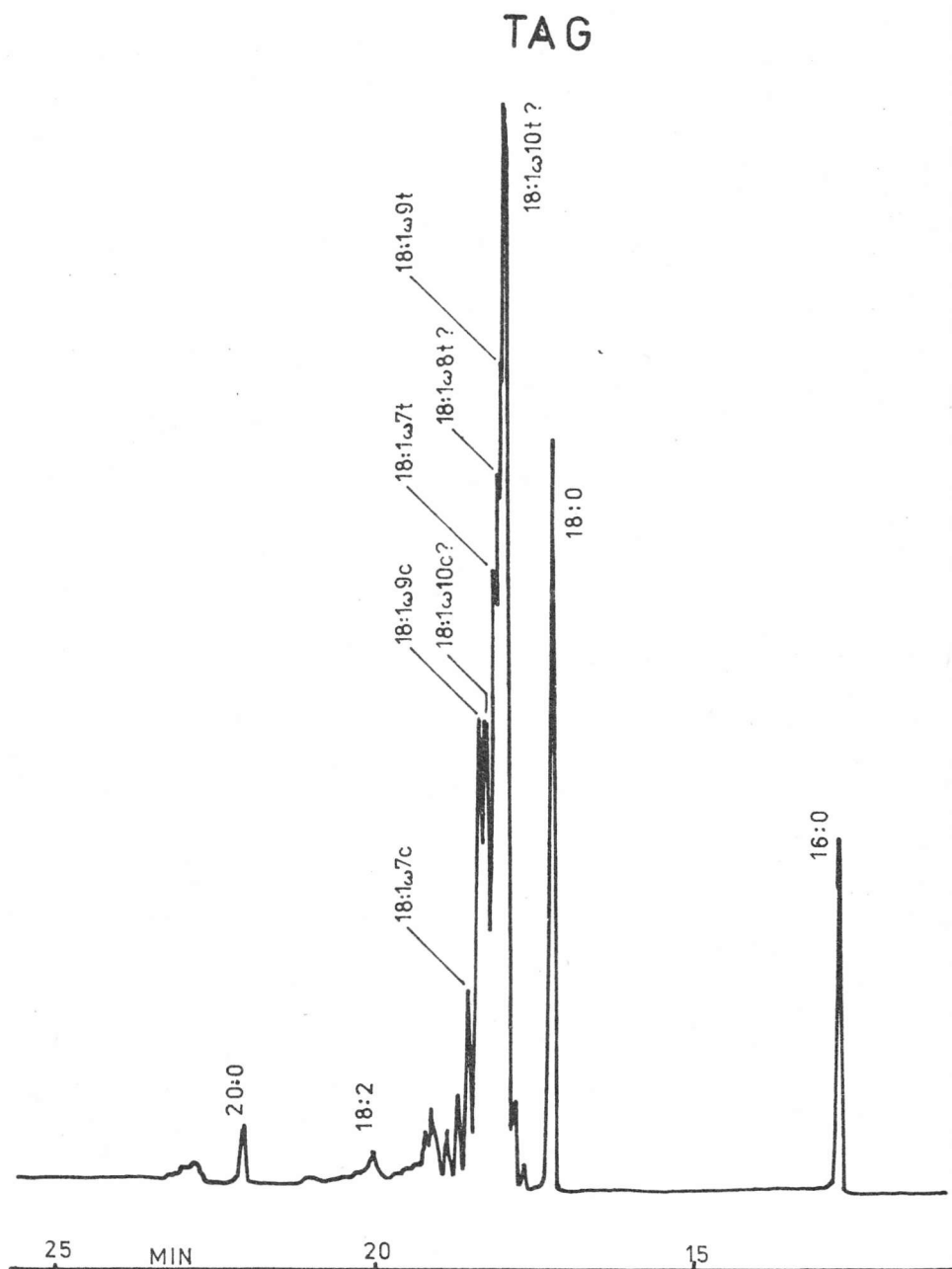
Chromatografický záznam metylesterov mastných kyselín z TAG a po lipolyze izolovaných 2-MAG hydrogenovaného repkového oleja znázorňujú obrázky 1 a 2.

Z uvedených obrázkov a tabuľky 2 je zjavné, že z geometrických izomérov kyseliny olejovej (18:1) stuženého repkového oleja sme našli najvyšší obsah izoméru v tesnej blízkosti elúcie kyseliny elaidovej (18:1ω9t), pravdepodobne izomér 18:1ω10t. Polohové *cis*-izoméry boli najviac zastúpené prirodzenou štruktúrou 18:1ω9c (kys. olejová).

Z nutričného hľadiska je dôležité zastúpenie MK v polohe sn-2 triacylglycerolov, pretože pôsobením pankreatickej lipázy vzniknuté 2-MAG sa „spracujú“ v stene tenkého čreva a zabudujú do chylomikrónov. Sumárne zastúpenie *cis-trans* monoénových MK radu C-18 pre mäkký a stužený repkový olej uvádza tabuľka 3.

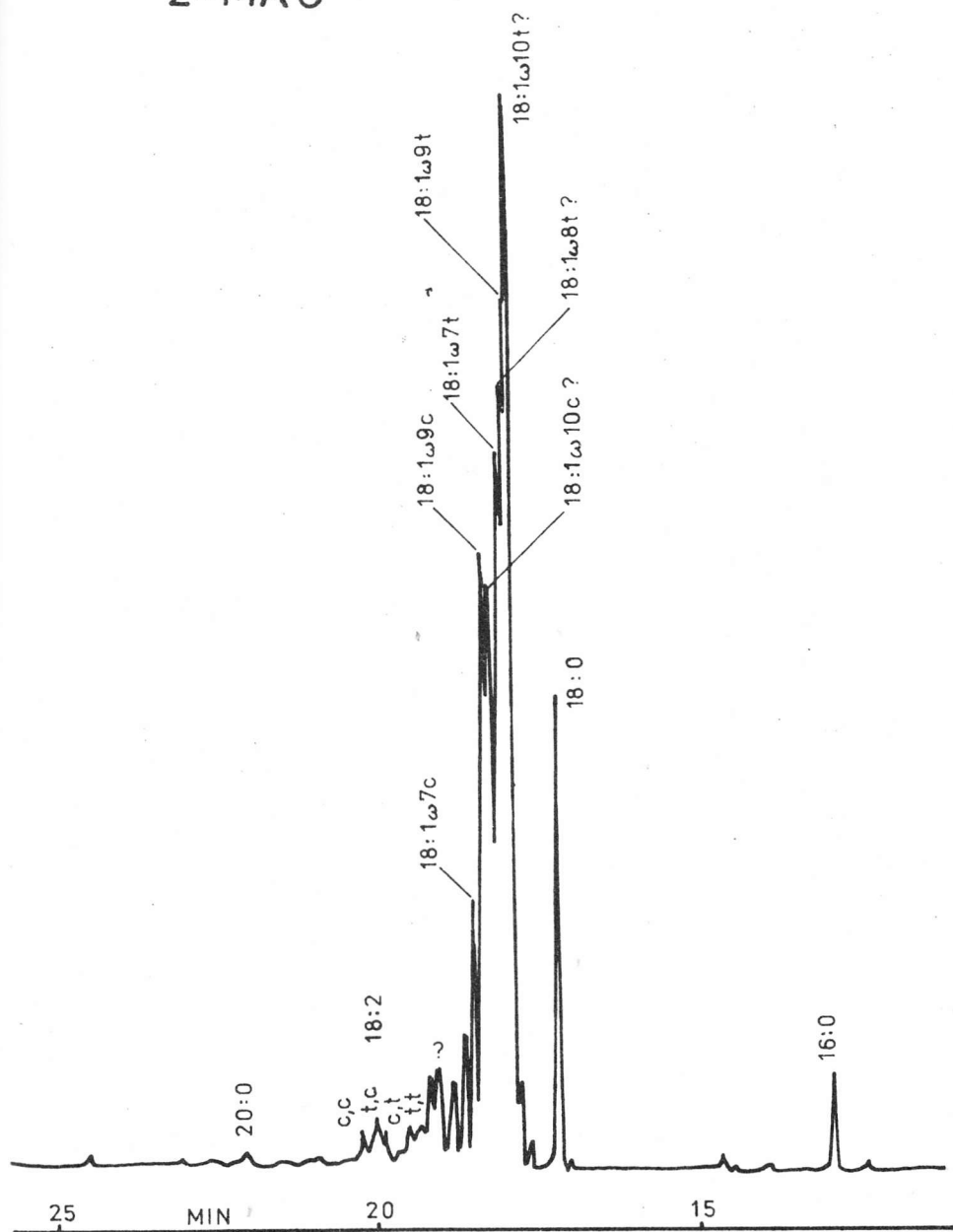
Pomer *trans*-monoénov zo strednej polohy sn-2 ku krajným polohám sn-1,3 TAG molekúl stuženého repkového oleja je približne jednotkový a zhruba sa nezmenil ani vzhľadom na pôvodný nestužený olej. V oboch diskutovaných polohách triacylglycerolov vzrástol obsah *trans*-monoénov po hydrogenácii približne 4-krát. Pomer 2-MAG/1,3-MAG pre *cis*-monoémy stúpol po stužení na hodnotu 1,5. Obsah kyseliny olejovej (18:1ω9c), najviac zastúpeného *cis*-izoméru, bol v strednej polohe sn-2 dvakrát vyšší (17,7 %) v porovnaní s krajnými sn-1,3 polohami (8,7 %) TAG molekúl.

Pri bežných hydrogenačných podmienkach sa dosiahne rovnováha, pri ktorej 2/3 ostávajúcich dvojitych väzieb majú *trans*-konfiguráciu [14]. Tento poznatok sme v práci potvrdili nielen pre TAG sumárne, ale aj pre 2-MAG (po-



Obr. 1. Chromatografický záznam mastných kyselín zo sn-1,2,3 polôh TAG molekúl hydrogenovaného repkového oleja  
 Fig. 1. Chromatogram of fatty acids from the sn-1,2,3 positions of the hydrogenated rape seed oil TAG molecules.

## 2-MAG



Obr. 2. Chromatografický záznam mastných kyselín zo sn-2 polohy TAG molekúl hydrogenovaného repkového oleja.

Fig. 2. Chromatogram of fatty acids from the sn-2 position of the hydrogenated rape seed oil TAG molecules.

**Tabuľka 3.** Zastúpenie *cis-trans* monoénových mastných kyselín v jednotlivých polohách TAG molekúl repkového oleja pred hydrogenáciou a po nej

**Table 3.** Proportion of *cis-trans* monoene fatty acids in the particular positions of the rape seed oil TAG molecules before and after hydrogenation

Vzorka <sup>1</sup>	MK <sup>2</sup> [mol. %]	TAG	2-MAG	1,3-DAG	2-MAG/1,3-DAG
Mäkký olej <sup>3</sup>	Σ 18:1 t	12,46	12,84	12,27	1,0
	Σ 18:1 c	51,34	47,03	53,45	0,9
	pomer <sup>4</sup> c/t	4,1	3,7	4,4	–
Stužený olej <sup>4</sup>	Σ 18:1 t	48,88	51,21	47,72	1,1
	Σ 18:1 c	27,89	35,48	24,10	1,5
	pomer <sup>5</sup> c/t	0,6	0,7	0,5	–

<sup>1</sup>Sample; <sup>2</sup>Fatty acid; <sup>3</sup>Soft oil; <sup>4</sup>Hydrogenated oil; <sup>5</sup>Ratio.

loha sn-2) osobitne. Celkove sme však zaznamenali vyššie obsahy neprirodzených polohových i geometrických izomérov monoénových MK v sn-2 polohe (69,0 %), kým v krajných polohách sn-1,3 molekúl TAG sme v danom prípade zistili 63,8 %.

V analyzovanej vzorke stuženého repkového oleja sme v dôsledku prednostnej adície vodíka na dvojité väzby diénov zistili iba nízky obsah kyseliny linolovej (18:2ω6c,c) a jej *trans*-izomérov. V strednej polohe sn-2 triacylglycerolov bolo sumárne 3,65 % *trans*-izomérov, z nich najviac 2,51 % pre izomér 18:2ω6t,c. Obsah prirodzenej formy 18:2 bol nižší, iba 0,9 %. V krajných polohách sn-1,3 sme celkove zistili 0,61 % *trans*-izomérov 18:2. Napriek tomu, že v sn-2 polohe bol obsah *trans*-izomérov vyšší ako v krajných polohách, nemožno vzhľadom na zistené nízke koncentrácie kyseliny linolovej a jej izomérov vysloviť také závery, ktoré by zovšeobecňujúco informovali o prevalencii tvorby neprirodzených štruktúr kyseliny linolovej v konkrétnych polohách TAG molekúl hydrogenovaných jedlých olejov. Porovnanie percentuálneho obsahu sumy všetkých *trans*-izomérov stanovených IČ spektroskopiou a metódou rozdeľovacej kapilárnej plynovej chromatografie sa uspokojujúco zhoduje.

Záverom zdôrazňujeme, že diskutované výsledky sa týkajú u nás najbežnejšieho rastlinného oleja a platia pre konkrétne prevádzkové podmienky procesu PKH v š.p. Palma, Bratislava. Priemyselná hydrogenácia výrazne zmenila štruktúru mastných kyselín a triacylglycerolov, pričom sme zistili sumárne vyšší obsah nepriaznivých geometrických a polohových izomérov nenасыtených MK v biologicky významnej polohe sn-2 TAG molekúl stuženého repkového oleja. Zovšeobecňovanie našich nálezov vyžaduje ďalšie podrobné štúdium naznačenej problematiky, predovšetkým regulovateľné modelové hydrogenácie s detailným analytickým zhodnotením.



Autori príspevku ďakujú za technickú pomoc s. Marte Bystrickej a Vilme Grmanovej, za poskytnutie priemyselných vzoriek tukov Ing. I. Lohynskému.

## Literatúra

1. KOMAN, V. – SCHMIDT, Š.: Niektoré poznatky prípravy vysokoúčinných kapilárnych kolón pre chromatografickú analýzu mastných kyselín. In: Zborník prednášok z XV. celoštátneho seminára z technológie a analytiky tukov, Smolenice 1976, s. 120-127.
2. KOMAN, V.: Príspevok k štúdiu vyšších nenasytených mastných kyselín a ich izomérov. (Kandidátska dizertačná práca.) Bratislava – 1963, SVŠT, Chemickotechnologická fakulta.
3. STROCCHI, A., Riv. Ital. Sost. Grasse, 57, 1980, s. 470.
4. SUZUKI, K. – MURASE, Y., Yukagaku, 30, 1981, s. 29.
5. KAIMAL, T. N. B. – LAKSHMINARAYNA, G., J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 1979, s. 578.
6. CARPENTER, D. L. – LEHMANN, J. – MASON, B. S. – SLOVER, M. T., J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 1976, s. 713.
7. AOCS, Official and Tentative Methods of Analysis, Vol. 1, 3. ed. Champaign, American Oil Chemists Society 1979, 344 s.
8. ŠIMON, P. – SCHMIDT, Š. – KOMAN, V., Bull. Food Res., Special issue, 1986, s. 55.
9. SCHMIDT, Š. – BYSTRICKÁ, M., Bull. Potravn. Výsk., 27(7), 1988, s. 439.
10. BOHOV, P. – BALÁŽ, V. – HRIVNÁK, J., J. Chromatogr., 286, 1984, s. 247.
11. SCHMIDT, Š.: Zmeny štruktúr a vlastností lipidov vo vybraných technologických procesoch výroby jedlých tukov. (Kandidátska dizertačná práca.) Bratislava 1986, SVŠT, Chemickotechnologická fakulta.
12. SCHMIDT, Š. – ŠIMON, P.: Program TAGST – výpočet štruktúr triacylglycerolov (nezverejnené).
13. CHAKRABARTY, M. M. – GAYEN, A. K. – CHAKRABARTY, M. K., Fette Seifen Anstrichm., 81, 1979, s. 233.
14. PATTERSON, H. B. W.: Hydrogenation of Fats and Oils. London-New York, Applied Science Publishers 1983.

Do redakcie došlo 29. 6. 1989

### Влияние частичной катализированной гидрогенизации на структуру триглицеридов рапсового масла

#### Резюме

В работе авторы наблюдали за влиянием промышленной частичной катализированной гидрогенизации на замещение и распределение жирных кислот в молекулах триглицеридов гидрогенизированного рапсового масла. По сравнению с крайними сн-1,3 положениями авторы определили более высокое содержание ненасыщенных жирных кислот в среднем, биологически значительном сн-2 положении ТАГ молекул.

Доминирующим геометрическим изомером является элаидиновая кислота (18:1 $\omega$ 9т) и вероятно изомер 18:1 $\omega$ 10т, пока у изомеров положения моноэновых жирных кислот было замещение прежде всего естественной формой олеиновой кислоты.

#### **The influence of partial catalytic hydrogenation on the structure of triacylglycerols in rape seed oil**

##### **Summary**

The influence of industrial partial catalytic hydrogenation on the composition and distribution of fatty acids in triacylglycerol molecules of hydrogenated rape seed oil has been studied. In comparison with the marginal sn-1,3 positions, higher contents of unnatural geometric and position isomers of unsaturated fatty acids were found in the central sn-2 position of the TAG molecules which is a biologically important position.

The dominating geometric isomer was elaidic acid (18:1 $\omega$ 9т) and, probably, the isomer 18:1 $\omega$ 10т whereas the position isomers of monoene fatty acids were mostly represented by the natural form of oleic acid (18:1 $\zeta$ 9с).