

## Príspevok k možnostiam modelovania jedlých tukov na zvolený súhrn výsledných vlastností

### II. Uplatnenie štruktúr triacylglycerolov

V. KOMAN—M. CSICSYOVÁ

Súhrn. Riešil a overoval sa spôsob jednoduchšieho určovania štruktúr triacylglycerolov (TAG), ktorý by sa využil na operatívnejšiu kontrolu, príp. riadenie výroby jedlých tukov na báze procesu medzimolekulovej výmeny esterov (MPE), tukov a olejov. Výsledky komplexných analýz preesterifikovaných vzoriek (1), ktoré sa použili ako vstupné údaje pre výpočtový program TRIGST, umožnili určiť exaktné molekulové štruktúry TAG (typu AAA až ABC, SSS až UUU i s definovanými počtami dvojitych väzieb v molekulách) s kvalitatívne i polohovo definovanými individuálnymi masťnými kyselinami, ktoré sa v nich vyskytujú. Ich grafická interpretácia je informatívna z každého hľadiska. Z nadväzných regresných analýz pomocou vypracovaných programov vznikla sústava empirických rovníc druhého stupňa o troch premenných, pomocou ktorých sa jednotlivé typy štruktúr produktu preesterifikácie dajú určiť už iba jednoduchým výpočtom po dosadení ľahko a rýchlo stanoviteľných veličín: JČ, teplota topenia a pomeru nasýtených k nenásýteným masťným kyselinám. Postup sa dá aplikovať pre ktorýkoľvek reakčný systém procesu MPE a výsledné empirické vzťahy sú jednoducho a rýchlo vyčísliteľné, a dajú sa tak použiť aj v praxi.

### Teoretická časť

Fyzikálne, chemické i biologické vlastnosti tukov a olejov nezávisia iba od druhu a množstva masťných kyselín (MK), ktoré sa v nich vyskytujú, ale aj od ich príslušného umiestnenia na jednej z troch možných polôh v molekulách triacylglycerolov (TAG). V podmienkach riadenej či neriadenej medzimolekulovej preesterifikácie (MPE) dochádza k zásadným výmenám miest acylov MK v reagujúcich molekulách TAG. Ustálenie ich rovnováh bude úmerné zmenám výsledných štruktúr, a teda aj vlastností výsledného produktu. Stupeň poznania nových štruktúr, ktoré podmieňujú stupeň poznania vlastností, môže viesť k operatívnym úpravám základných reakčných podmienok.

V práci [1] sa hovorí o koncepcii priemyselnej výroby jedlých tukov s dobrými fyzikálnymi (teplota topenia, rozťierateľnosť a i.), najmä však priaznivejšími biologickými vlastnosťami (zachovaný obsah esenciálnych MK, eliminovaný obsah transizomérov MK) na báze procesu MPE, ktorý je potencionálne možnou náhradou za neoptimálny proces parciálnej katalytickej hydrogenácie pri výrobe jedlých tukov.

O štruktúrach molekúl platí, že každý druh rastlinného oleja, buď živočíšneho tuku pozostáva z jemu vlastných štruktúr TAG s ich konštantnými vzájomnými pomermi [2]. V oblasti vyšších organizmov je špecifita štruktúr TAG ešte aj vo vzťahu k jednotlivým orgánom, resp. aj k celkovému zdravotnému stavu jedinca [3].

Na kvantitatívne vyjadrenie štruktúrnych zmien TAG tukov a olejov sa vypracovalo viacero matematických postupov rešpektujúcich predovšetkým určitý teoretický aspekt distribúcie MK v nich. Za predpokladu celkom náhodného usporiadania (distribúcie) MK možno jednotlivé zastúpenia TAG štruktúr určiť vyjadrením vzťahu:  $(S + U)^3 = S^3 + 3S^2U + 3SU^2 + U^3$ , kde S je hodnota nasýtených a U hodnota nenasýtených MK. Pravdepodobnosť celkového počtu štruktúr TAG (N), ktorý je pre daný počet MK (n) možný, vypočíta sa pomocou vzťahu:  $N = n^3 + 3n^2 + 2n/6$  [4]. Podľa toho, napr. 5 MK, čo je v prírodných tukoch a olejoch minimálne sa vyskytujúci počet, môže vytvoriť až 35 štruktúrnych foriem TAG.

Výpočet pravdepodobného zastúpenia mólových frakcií štyroch typov TAG, naznačených v prvom z uvedených vzťahov, na podklade celkového množstva MK, ktoré sú vo vzorke tuku či oleja prítomné, uviedol Feuge a spol. [5]. Vzťahy, ktoré vypracoval Kartha [6] a Gunstone [7] na výpočet štruktúr TAG, uvažujúc obmedzene náhodilu polohovú distribúciu MK, bez aplikácie pankreatickej lipázy, ukázali, že namajú všeobecnú platnosť. Bailey [8] odvodil príslušné vzťahy na určenie celkového počtu štruktúr TAG, obsahujúcich MK iba jedného druhu na všetkých troch polohách (tzv. monozmesné — čisté TAG), dve totožné a jednu inú (tzv. dizmesné) a tri rôzne MK (trizmesné TAG), berúc súčasne do úvahy možnosť výpočtu ich koncentrácií v systéme n MK. Na hľadanie extrémnej hodnoty koncentračnej závislosti MK sa aplikovala Lagrangeova metóda aplikátora [9].

Perkins [10] uviedol aplikáciu výpočtovej techniky do náročnej problematiky kvantifikácie so súčasným porovnaním všetkých distribučných teórií, ktoré sú na podklade štyroch základných združených štruktúr TAG, typu SSS, SSU, UUS a UUU, možné. Pritom súčasne zistil, že najväčšie priblíženie k experimentálnym výsledkom má Vander Walova teória o C-1,3 náhodilej a C-2 náhodilej distribúcii MK v molekulách TAG v prípade prírodných rastlinných olejov [11]. Všeobecnejšie rozpracovanie Vander Walových formulácií štruktúr TAG uviedol Hayakawa [12].

Určovanie exaktných štruktúr TAG, t. j. keď sa berú do úvahy aj jednotlivé polohy, v ktorých sa všetky z experimentálne stanovených MK nachádzajú, je možné iba s uplatnením poznatkov o stereošpecifickom pôsobení pankreatickej lipázy na MK v plochách C-1,3, ktoré do analyticko-aplikačnej formy štúdia štruktúr TAG zaviedol Youngs [13], resp. Luddy a Barford [14]. Ak sa majú potom „resyntetizovať“ všetky štruktúry, ktoré sú pre daný počet MK v ich daných polohách možné, je použitie výpočtovej techniky nevyhnutné, avšak za použitia inak koncipovaných výpočtových programov, napr. [15, 16], ako uvádza práca [10]. Uvedené výpočtové techniky [15, 16], sa dajú použiť aj v prípade, že sa vzájomne rozlíšia aj MK z polôh C-1 a C-3, k čomu v prípade iba pankreatickej lipázy nedochádza, a ktoré, za

súčasného použitia lecitinázy A použil Brockerhoff [17], príp. pri použití Grignardovej reakcie a analýzy jej produktov Kroll a Francke [18].

Uvedená možnosť určovania exaktných štruktúr TAG tukov a olejov je veľmi náročná na prístrojovú techniku i na kvalifikáciu pracovníkov a nedá sa teda pri bežných podmienkach priemyselnej praxe prakticky využiť.

Aplikáciami matematických metód, analogicky ako napr. pri riešení spôsobu zisťovania selektivity v priemyselne hydrogenovanom tuku jednoduchou extrapoláciou zo zostrojených diagramov alebo pri riešení spôsobu zisťovania obsahu transizomérov ešte jednoduchším odčítavaním zo zostrojených tabuliek [19], dajú sa aj v prípade procesu MPE realizovať základné empirické, korelačné vzťahy medzi reakčnými podmienkami, zmenami štruktúr a tomu zodpovedajúcich vlastností výsledného produktu. Ich využitím sa dajú potom náročné relácie zmien podmienok, štruktúr a vlastností rýchlo, jednoducho a vyhovujúco presne sledovať a na podklade toho aj operatívne riadiť.

V nadväznosti na prácu [1] konkrétnym cieľom tejto časti práce bolo nájsť všeobecnejší spôsob prístupu k riešeniu funkčných závislostí medzi exaktne definovanými štruktúrami TAG a experimentálne ľahšie dostupnými veličinami: JČ, teplota topenia a zastúpenie nasýtených a nenasýtených MK.

## Experimentálna časť

### Použitý materiál a metódy

Použili sa vzorky preesterifikácií živočíšnych tukov (hovädzí loj a bravčová masť) s rastlinnými olejmi (slnečnicový a podzemnicový), preesterifikované v rozličných vzájomných pomeroch, za podmienok neriadenej preesterifikácie, ktoré sa podrobnejšie opisujú v práci [1].

Jednotlivé vzorky preesterifikácií sa podrobili komplexnej štruktúrnej analýze v kombináciách metód: stereošpecifickej hydrolýzy s pankreatickou lipázou a chromatografických metód TLC a GLC pri analýze hydrolytických produktov [1].

Výsledné údaje kvalitatívneho a kvantitatívneho určenia MK na vonkajších C-1,3 a vnútorných C-2 polohách TAG preesterifikovaných vzoriek sa použili ako vstupné údaje na výpočtové určenie zastúpení všetkých typov štruktúr TAG molekúl a to: monozmesných, dizmesných a trizmesných kombinačných typov AAA, AAB, ABA, BAA, BBA, BAB, ABB, ABC, ACB a BAC (kde A, B a C sú konkrétne MK), ďalej združených štruktúr TAG typu SSS, SSU, SUS, UUS, USU a UUU, (kde S je určitá nasýtená a U určitá nenasýtená MK). Poradie symbolov pritom zodpovedá polohám C-1, C-2 a C-3. K tomu sa aplikoval výpočtový program s pracovným názvom TRIGST I [15]. Exaktné štruktúry TAG s definovanými počtami dvojitych väzieb vo svojich molekulách sa na podklade rovnakých vstupných údajov určili použitím programu TRIGST II [16].

Zovšeobecňujúce vzťahy prístupových funkčných závislostí medzi jednotlivými exaktne definovanými štruktúrami TAG a zvolenými, ľahko dostupnými nezávisle premennými veličinami: JČ, teplota topenia a zastúpenia nasýtených a nenasýtených MK sa robili za použitia vlastných výpočtových programov: A72YN [20] a TRANSC [21], umožňujúcich aproximácie polynómom do štvrtého stupňa pri jednej premennej v prvom prípade a aproximácie polynómom druhého stupňa do počtu 7 premenných v druhom prípade.

Na výpočtové práce sa vo všetkých prípadoch použil číslicový počítač Siemens 4004/150 s pracovnou pamäťou 92 kslov a operačnou rýchlosťou  $300 \cdot 10^3 \cdot s^{-1}$ .

## Výsledky a diskusia

Základnými pri riešení nastolených cieľov, t. j. riešení zjednodušujúcich vzťahov relácií: reakčné podmienky — zmeny štruktúr a tomu zodpovedajúce zmeny vlastností v procese MPE, boli exaktne stanovené štruktúry TAG pôvodných a v rôznych vzájomných pomeroch preesterifikovaných vzoriek živočíšnych tukov s rastlinnými olejmi [1]. V súčasnosti a pre daný zámer možno označiť za optimálnu koncepciu určovania štruktúr, ktorá spočíva na kvalitatívnom a kvantitatívnom stanovení všetkých MK z definovaných C-1,3 a C-2 polôh molekúl TAG s nadväzným výpočtom všetkých, t. j. monozmesných, dizmesných a trizmesných, združených SSS až UUU typov štruktúr TAG, ako aj štruktúr s definovanými počtami dvojitých väzieb v molekulách, ktoré sa dajú získať aplikovaním výpočtových programov [15, 16]. Inak ani jedna z doteraz známych metód bez ohľadu na jej princíp, ak sa použije sama, nerieši otázku štruktúr TAG v celej jej úplnosti, najmä nie čo sa týka polohovej distribúcie MK v nich. V tej súvislosti treba zdôrazniť, že práve poloha MK v TAG je významná predovšetkým z týchto hľadísk: 1. že vo vzťahu k vlastnostiam príslušného druhu tuku, oleja, príp. orgánu je špecifická a 2. že pri metabolizovaní tukov a olejov ako energetických substrátov sa prednostne odbúravajú MK z C-1,3 polôh, kým MK z vnútorných C-2 polôh sa stávajú vo forme intermediálneho beta-monoacylglycerolu prekursorom pre resyntézu polárnych lipidov — fosfolipidov, ktoré sa zabudúvajú do štruktúrnych útvarov buniek a tkanív (napr. biologických membrán) [22].

Následne bude možné zistiť, v ktorých polohách TAG jedlých tukov sa preferovane vyskytujú transizoméry, vznikajúce ako sekundárne atribúty procesu parciálnej katalytickej hydrogenácie, zaradenej t. č. do priemyselnej výroby jedlých tukov.

K rozhodujúcim zmenám polôh acylov MK v molekulách TAG dochádza práve v procesoch MPE, v dôsledku intrapreesterifikácií a interpreesterifikácií, čo sa cielene i využíva. Pomery, resp. podiely týchto dvoch typov preesterifikačných

reakcií vo výsledných typoch štruktúr TAG preesterifikovaného produktu nie sú v súčasnosti ešte známe. Čo sa týka Vander Walovej teórie, distribúcie MK v dôsledku intrapreesterifikácií a interpreesterifikácií v podmienkach laboratórneho alebo priemyselného procesu MPE nebudú konformné s tými, ktoré v plnom rozsahu platia pre prírodné rastlinné oleje a s určitými obmedzeniami pre živočíšne tuky [11]. Dá sa však predpokladať, že za rovnakých reakčných podmienok: tlak, teplota, druh reagujúcich tukov a olejov, ich vzájomný pomer a druh použitých katalyzátorov budú aj výsledné distribúcie MK v molekulách TAG priemyselne či laboratórne preesterifikovaných produktov rovnaké; také budú potom aj výsledné štruktúry TAG i tomu zodpovedajúce vlastnosti výsledného produktu. Univerzálnosť a spoľahlivosť použitej komplexnej štruktúrnej analýzy neovplyvňuje spôsob, akým dochádza k distribúcii MK a tým aj k tvorbe nových štruktúr TAG.

Výsledné, iba sumárne kvalitatívne a kvantitatívne údaje o zmenách štruktúr TAG preesterifikovaných vzoriek, získané na podklade postupov uvedených v experimentálnej časti [1] a vyňaté z výstupných formátov tlače počítača (tab. 5, 5a [1]), sú názorne ľahko porovnateľnými formami histogramov, interpretované na obrázkoch 1 a 2. Porovnávajú zmeny štruktúr vyjadrené kombinačnými monozmesnými až trizmenskými formami TAG pôvodných a preesterifikovaných vzoriek. Tabuľka 1 numericky porovnáva zmeny združených SSS až UUU typov štruktúr a tabuľka 2 zmeny štruktúr TAG s definovanými počtami dvojitých väzieb v molekulách TAG pôvodných a preesterifikovaných vzoriek živočíšnych tukov a rastlinných olejov. Z uvedených výsledkov a ich interpretácie vyplýva, že takéto vyjadrenie štruktúrnych zmien TAG na seba informatívne nadväzuje, dobre sa doplňuje a že zmeny v preesterifikovaných vzorkách sú zjavné.

Z tabuľky 1 napr. možno vidieť, že základné rastlinné oleje, slnečnicový a podzemnicový, sú charakteristické relatívne najvyššími podielmi trinenasýtených triacylglycerolov. (To je indikácia úmerne vysokej hodnoty JČ a nízkej hodnoty teploty topenia.) Čo sa živočíšnych tukov týka, z uvedených výsledkov vyplýva, že bravčová masť obsahuje najviac dinasýtených TAG druhu SSU (kde S je kyselina palmitová a stearová), čo sa zhoduje s výsledkami práce [23] i poznatkami z toho vyplývajúcimi, totiž, že ten druh TAG štruktúry je príčinou krupičkovitej — zrnitej konzistencie bravčovej masti. Ďalej vidieť, že relatívne najvyrovnanjší pomer združených štruktúr SSS a UUU sa premieta v preesterifikovanej zmesi BM:S = 1:1 a že k nemu sa blížia pomery preesterifikovanej zmesi BM:P = 2:1. Navyše ešte vyplynulo, že posledná uvedená preesterifikovaná zmes nadobudla po skončení reakcie približne zhodné pomery štruktúr, aké má pôvodná bravčová masť, ale už bez nevýhodnej krupičkovitej konzistencie. (Na druhej strane má bravčová masť z hľadiska fyzikálnych vlastností jednu z najpriaznivejších hodnôt roztierateľnosti.) Oproti tomu, preesterifikovaná zmes HL:S = 2:1 je charakteristická najvyšším podielom SSS trinenasýtených TAG. To bude z hľadiska fyzikálnych vlastností konvergovať k najvyššej hodnote teploty topenia konečného produktu. Tomu zodpovedajúca je konkrét-

Tabuľka 1. Sumárne hodnoty združených štruktúr triacylglycerolov pôvodných a preesterifikovaných vzoriek

Typ TAG štruktúry	Druh vzorky				
	HL + P 1 : 2	Podzemnicový olej	Sľnečnicový olej	Hovädzí loj	Bravčová masť
SSS	5,054	3,924	3,810	24,962	7,396
SSU	11,657	9,031	6,285	13,323	14,276
SUS	8,642	5,251	10,432	17,548	4,273
USS	11,657	9,031	6,285	13,323	14,276
UUS	12,508	12,084	17,209	9,366	8,249
USU	16,872	20,784	10,369	7,111	27,558
UUS	12,508	12,084	17,209	9,366	8,249
UUU	18,103	27,811	28,390	4,999	15,923

Tabuľka 2. Sumárne hodnoty triacylglycerolových štruktúr s definovanými počtami dvojitých väzieb pôvodných a preesterifikovaných vzoriek

Vzorka	Počet dvojitých väzieb „N“ v TAG (mol %)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
BM + S = 1 : 1	13,667	35,951	33,624	12,624	3,194	0,504	0,000	0,000	0,000	0,000
HL + S = 1 : 1	5,858	18,576	28,718	24,911	14,939	5,259	1,391	0,348	0,000	0,000
HL + S = 2 : 1	26,716	40,355	24,275	6,903	1,400	0,150	0,000	0,000	0,000	0,000
BM + P = 1 : 1	7,350	28,493	36,378	20,702	5,671	1,406	0,000	0,000	0,000	0,000
BM + P = 2 : 1	12,810	34,926	33,720	14,493	3,269	0,782	0,000	0,000	0,000	0,000
HL + P = 1 : 1	11,995	32,850	32,723	16,335	4,884	1,213	0,000	0,000	0,000	0,000
BM + S = 2 : 1	6,275	28,851	39,137	20,628	4,343	0,762	0,000	0,000	0,000	0,000
HL + P = 2 : 1	7,712	18,272	28,108	24,235	15,119	5,337	1,217	0,000	0,000	0,000
HL + P = 1 : 2	6,474	23,852	31,733	23,731	10,668	3,275	0,267	0,000	0,000	0,000
Podzemnicový olej (P)	3,045	17,386	30,321	28,265	14,695	5,015	1,146	0,129	0,000	0,000
Sľnečnicový olej (S)	2,063	13,037	26,138	29,278	19,841	7,982	1,662	0,000	0,000	0,000
Hovädzí loj (HL)	8,414	42,085	22,704	6,117	0,678	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bravčová masť (BM)	6,129	29,217	40,405	20,111	3,771	3,771	0,366	0,000	0,000	0,000

na hodnotu teploty topenia 30,8 °C, kým hodnota penetrácie (tab. 1) zostala na úrovni hodnoty pôvodnej bravčovej masti, konkrétne 4,1 mm · 10<sup>-1</sup>. Z hľadiska výberu fyzikálnych veličín, korelovateľných vo vzťahu k definovaným štruktúram vyplýva, že teplota topenia je na zmeny štruktúr citlivejšia, i keď sa dá pomerne jednoducho stanoviť.

Z tabuľky 2, ktorá vyjadruje štruktúry TAG s definovanými počtami dvojitých väzieb pôvodných a preesterifikovaných vzoriek, vyplýva, že prakticky najvyšší

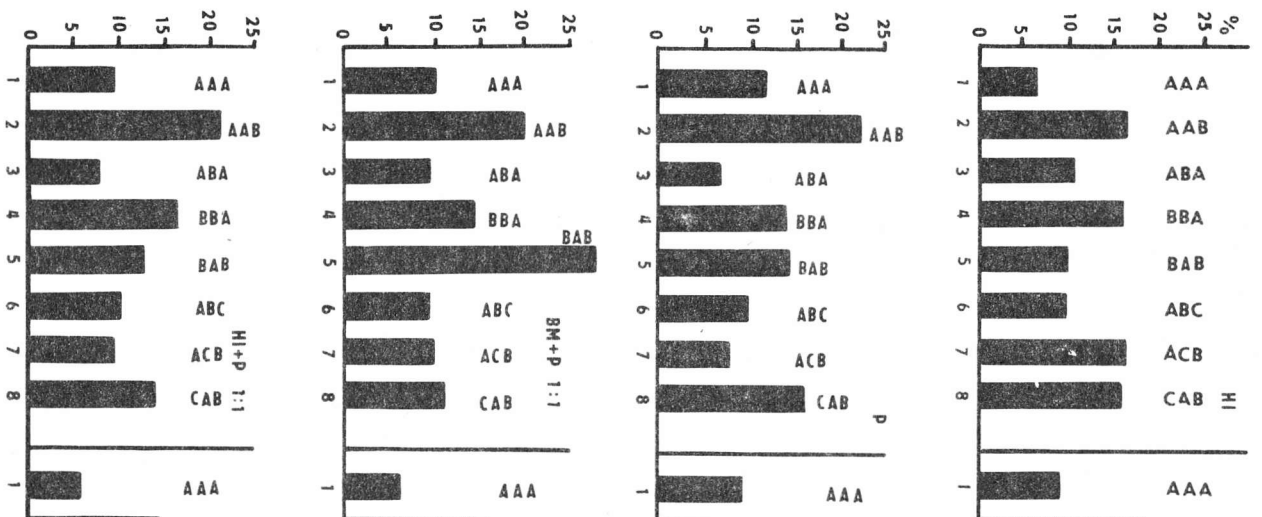
Tabuľka 1. (pokračovanie)

Typ TAG štruktúra	Druh vzorky							
	BM + S 1 : 1	HL + S 1 : 1	HL + S 2 : 1	BM + P 2 : 1	HL + P 1 : 1	HL + P 1 : 1	BM + S 2 : 1	HL + P 2 : 1
SSS	13,412	7,269	23,232	8,212	13,315	12,589	7,551	8,513
SSU	14,431	13,508	17,284	12,394	15,468	14,460	13,407	11,129
SUS	9,792	4,974	9,647	7,660	8,085	9,071	5,430	10,271
USS	14,431	13,407	17,284	12,399	15,468	14,460	13,407	11,129
UUS	10,536	9,239	7,177	11,565	9,392	10,420	9,641	13,427
USU	15,527	25,076	12,859	18,720	17,969	16,610	23,804	14,349
SUU	10,536	9,239	7,177	11,565	9,392	10,420	9,641	13,427
UUU	11,336	17,161	5,340	17,461	10,911	11,969	17,117	17,554

počet dvojitych väzieb vo východiskových a preesterifikovaných vzorkách je 5. Osem a deväť dvojitych väzieb, ktoré počty by boli v sledovaných vzorkách ešte možné, nevyskytli sa ani v jednom prípade. Najväčší podiel v sledovaných pôvodných i preesterifikovaných vzorkách tvoria TAG s počtom dvojitych väzieb 1 a 2. To, že napr. pôvodná bravčová masť obsahuje približne 30 % TAG s jednou dvojitou väzbou a slnečnicový olej približne 13 % a že ich preesterifikovaná zmes BM:S = 1 : 1 36 % takýchto štruktúr, je dôkazom, že ich obsah nie je výsledkom iba jednoduchého sčítania či zmiešania, ale výsledkom preusporiadania — redistribúcie acylov kyseliny olejovej v molekulách TAG v dôsledku intrapreesterifikovaných a interpreesterifikovaných zmien a preskupení.

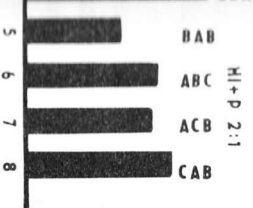
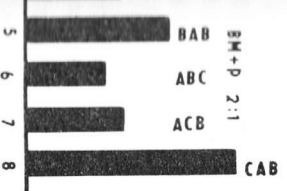
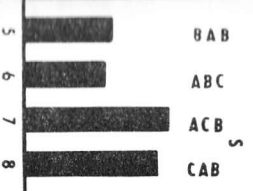
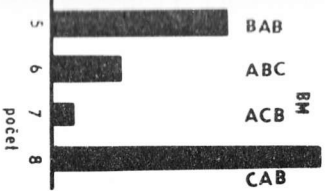
Podobne ako sa ukázalo možným v súvislosti s určovaním selektivity a obsahu transizomérov v procese priemyselnej parciálnej katalytickej hydrogenácie [19], tak aj v prípade výroby tuhých jedlých tukov na báze alternatívneho procesu MPE sa bude môcť po zhromaždení väčšieho súboru exaktne definovaných štruktúr TAG spôsobom, ktorý sa uvádza v tejto práci, vypracovať zjednodušujúci grafický alebo tabuľkový spôsob bezprostrednej kontroly, regulácie a voľby reakčných podmienok vzhľadom na požadované štruktúry a vlastnosti výsledného produktu, čo by už vlastné použitie počítača ďalej vylučovalo.

K vlastnému zámeru práce, t. j. na riešenie zjednodušujúceho prístupu sledovania relácií zmien podmienok, štruktúr a vlastností preesterifikovaných produktov sa pristúpilo hľadaním funkčných závislostí medzi exaktne definovanými štruktúrami TAG a relatívne najjednoduchšími fyzikálnochemickými veličinami, ako sú JČ, teplota topenia a zastúpenie nasýtených a nenasýtených MK (tab. 1). Závislosti tohto charakteru sa riešili postupnými regresnými analýzami, pričom rozhodujúcim pre potvrdenie výsledného vzťahu je hodnota korelačného koeficientu  $R$ , udávajúca mieru tesností medzi experimentálne nameranými hodnotami a hodnotami, ktoré sa pomocou výsledného vzťahu vypočítali.

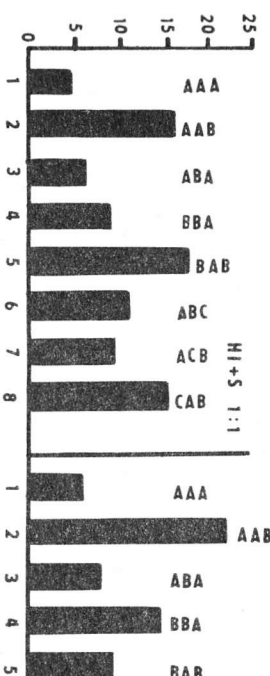
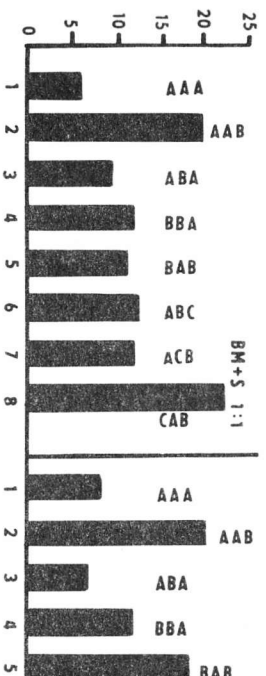
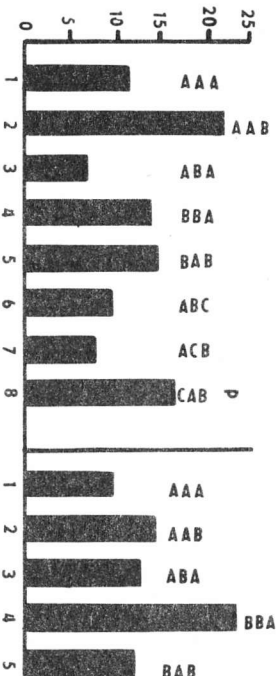
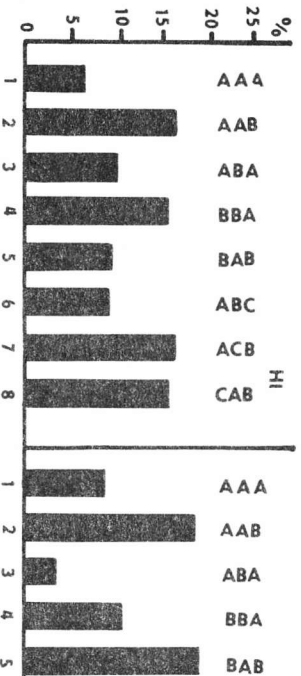


Obr. 1. Histogramové porovnanie monomerných, dimerických a preesterifikovaných vzorkách bravčovej masť so sľah a hovädzieho ľoľa so sľaháčovým olejom





ých triacylglycerolov v pôvod-  
nejom (v pomeroch 1:1 a 2:1)  
1:1 a 2:1).



Obf. 2. Histogramové porovnanie monozesných, dizmesných a trizmesných  
ých a preesterifikovaných vzorkách bravčovej masi s podzemnicovým olejom  
a hovädzieho loja s podzemnicovým olejom (v pomeroch 1:1

Z riešenia jednoduchšej závislosti JČ od obsahu nenasýtených MK v pôvodných a preesterifikovaných vzorkách vyplynul vzťah:

$$\% \text{ NeMK} = 0,496 \cdot \text{JČ} + 24,52$$

s korelačným koeficientom  $R = 0,888$ .

Pre funkčnú závislosť teploty topenia a obsahu nasýtených MK vzťah:

$$\% \text{ NaMK} = 0,678 \cdot t.\text{top.} + 19,72$$

s korelačným koeficientom  $R = 0,847$ .

Ako sme už uviedli, z fyzikálnych veličín je to teplota topenia, ktorá pomerne citlivo odráža zmeny určujúceho druhu trinasýtených štruktúr — SSS —. Z lineárnej regresnej analýzy tejto závislosti vyplynul vzťah:

$$\% \text{ SSS} = 0,785 \cdot t.\text{top.} + 4,009$$

s pomerne veľmi nízkou hodnotou koeficientu korelácií, t. j.  $R = 0,530$ . Na dosiahnutie väčších tesností sa uvedená závislosť vyšetrovala aproximáciami polynómov vyšších stupňov s jednou premennou [20]. Ukázalo sa, že až polynómom 4. stupňa sa získa vzťah tvaru:

$$\begin{aligned} \% \text{ SSS} = & 4,10407 + 0,0553 X + 0,2745 \cdot 10^{-2} X^2 + \\ & + 0,6210 \cdot 10^{-4} X^3 + 0,1909 \cdot 10^{-5} X^4 \end{aligned}$$

s vyšším koeficientom korelácií, konkrétne  $R = 0,760$ , keď  $X = \text{teplota topenia}$ . Za rovnakých podmienok pre závislosť trinasýtených TAG, t. j. UUU od JČ sa získal empirický výraz tvaru:

$$\begin{aligned} \% \text{ UUU} = & 0,3785 \cdot 10^3 + 0,2136 X - 0,4185 X^2 + \\ & + 0,3478 \cdot 10^{-2} X^3 - 0,1026 \cdot 10^{-4} X^4 \end{aligned}$$

s hodnotou korelačného koeficientu  $R = 0,859$  keď  $X = \text{JČ}$ .

Keďže vyššie stupne polynómov pri použití iba jednej premennej a potom výsledné vzťahy, ktoré by sa pomocou nich získali, by sa dali prakticky ťažko vyčíslieť, riešili sa ďalej zjednodušujúce možnosti vyjadrovania závislostí exaktne definovaných štruktúr TAG v pôvodných a preesterifikovaných vzorkách s použitím väčšieho súboru premenných a polynómom druhého stupňa. Túto možnosť v podstate vystihuje výpočtový program TRANSC, ktorý bol pôvodne zostavený na určenie obsahu transizomérov výpočtom v priemyselne hydrogenovaných tukoch [21]. Výsledné tvary empirických vzťahov definovaných štruktúr preesterifikovaných vzoriek a hodnôt JČ, teploty topenia a zastúpenia nasýtených a nenasýtených MK spolu s príslušnými koeficientmi korelácií zahrňujú tabuľky 3 a 4. Z nich vyplýva, že tak korelačné koeficienty závislostí fyzikálnochemických veličín a štruktúr s definovanými počtami dvojitych väzieb (tab. 2), ako aj združených SSS až UUU štruktúr (tab. 3) sú vcelku veľmi priaznivé, resp. v rozsahu hodnôt  $R = 0,8$  až  $0,99$ .

Tabuľka 3. Empirické rovnice na výpočet triacylglycerolov s definovanými počtami dvojitych väzieb  
 $N = 0$  až 6

Tvar rovnice	Koefic. korelácií
$\% \text{ TAG } (N = 1) = -0.1035900 x_1^2 - 0.4090020 x_1 x_2 + 0.0954341 x_1 x_3 -$ $- 0.0415530 x_2^2 + 5.7257700 x_2 x_3 + 19.1161000 x_3^2 +$ $+ 27.0152000 x_1 + 21.8398000 x_2 - 239.2620000 x_3 -$ $- 1065.4300000$	$R = 0.80619$
$\% \text{ TAG } (N = 2) = 0.0261665 x_1^2 + 0.0664164 x_1 x_2 + 0.479915 x_1 x_3 +$ $+ 0.148516 x_2^2 + 3.64308 x_2 x_3 + 11.07650 x_3^2 -$ $- 7.10308 x_1 - 21.0722 x_2 - 172.443 x_3 + 776.236$	$R = 0.99569$
$\% \text{ TAG } (N = 3) = 0.0814146 x_1^2 + 0.308839 x_1 x_2 - 0.0175925 x_1 x_3 +$ $+ 0.0855188 x_2^2 - 2.79554 x_2 x_3 - 9.17735 x_3^2 -$ $- 21.1404 x_1 - 22.6447 x_2 + 117.785 x_3 + 1023.38$	$R = 0.81012$
$\% \text{ TAG } (N = 4) = 0.0625274 x_1^2 + 0.242029 x_1 x_2 - 0.306555 x_1 x_3 -$ $- 0.0472489 x_2^2 - 5.29186 x_2 x_3 - 17.0540 x_3^2 -$ $- 15.6498 x_1 - 5.24550 x_2 + 233.175 x_3 + 447.912$	$R = 0.84868$
$\% \text{ TAG } (N = 5) = 0.0234916 x_1^2 + 0.0912969 x_1 x_2 - 0.156017 x_1 x_3 -$ $- 0.0216525 x_2^2 - 2.14931 x_2 x_3 - 6.77334 x_3^2 -$ $- 5.80325 x_1 - 1.42277 x_2 + 96.4591 x_3 + 147.839$	$R = 0.87689$
$\% \text{ TAG } (N = 6) = 0.00729486 x_1^2 + 0.0271320 x_1 x_2 - 0.0475787 x_1 x_3 -$ $- 0.00073217 x_2^2 - 0.516724 x_2 x_3 - 1.54383 x_3^2 -$ $- 1.76263 x_1 - 0.958352 x_2 + 23.4530 x_3 + 57.0308$	$R = 0.88543$

$x_1$  – JČ,  $x_2$  – teplota topenia,  $x_3$  –  $\Sigma$  NeMK ( $\Sigma$  NaMK)

Tabuľka 4. Empirické rovnice na výpočet združených štruktúr triacylglycerolových molekúl  
typu SSS až UUU

Tvar rovnice	Koefic. korelácií
$\% \text{ TAG } (\% \text{ SSS}) = 0.0652698 x_1^2 - 0.229293 x_1 x_2 - 0.137823 x_1 x_3 -$ $- 0.0727642 x_2^2 + 1.25962 x_2 x_3 + 4.7044 x_3^2 +$ $+ 16.8481 x_1 + 19.4421 x_2 - 47.4245 x_3 - 864.722$	$R = 0.84504$
$\% \text{ TAG } (\% \text{ SSU}) = 0.0266115 x_1^2 - 0.101108 x_1 x_2 - 0.318033 x_1 x_3 +$ $+ 0.0463227 x_2^2 + 2.39683 x_2 x_3 + 10.6275 x_3^2 +$ $+ 7.54237 x_1 + 0.75169 x_2 - 83.9234 x_3 - 194.617$	$R = 0.89478$
$\% \text{ TAG } (\% \text{ SUS}) = 0.0238891 x_1^2 - 0.093997 x_1 x_2 + 0.0863773 x_1 x_3 -$ $- 0.151089 x_2^2 - 1.99061 x_2 x_3 - 8.511560 x_3^2 +$ $+ 6.06521 x_1 + 18.9656 x_2 + 78.9261 x_3 - 557.451$	$R = 0.98573$
$\% \text{ TAG } (\% \text{ UUS}) = 0.0157814 x_1^2 + 0.0744295 x_1 x_2 + 0.279492 x_1 x_3 -$ $- 0.17820 x_2^2 - 4.83969 x_2 x_3 - 19.6139 x_3^2 -$ $- 5.10961 x_1 + 13.0618 x_2 + 188.067 x_3 - 134.460$	$R = 0.93283$
$\% \text{ TAG } (\% \text{ USU}) = 0.0612968 x_1^2 + 0.189588 x_1 x_2 - 0.203922 x_1 x_3 +$ $+ 0.318253 x_2^2 + 4.52702 x_2 x_3 + 19.0052 x_3^2 -$ $- 14.4181 x_1 - 40.5169 x_2 - 177.119 x_3 + 1294.35$	$R = 0.96727$
$\% \text{ TAG } (\% \text{ UUU}) = 0.0467858 x_1^2 + 0.223048 x_1 x_2 + 0.78253 x_1 x_3 +$ $+ 0.0115125 x_2^2 - 2.76778 x_2 x_3 - 13.986 x_3^2 -$ $- 14.9680 x_1 - 12.4881 x_2 + 73.8034 x_3 + 690.947$	$R = 0.94278$

$x_1$  – JČ,  $x_2$  – teplota topenia,  $x_3$  –  $\Sigma$  NeMK/ $\Sigma$  NaMK

Čas, ktorý je potrebný na vyčíslenie ktoréhokoľvek vzťahu z tabuľky 3 alebo 4, t. j. na výpočet určitého druhu definovanej štruktúry TAG, napr. použitím ručnej kalkulačky, je už iba necelých 10 minút. Experimentálne určenie trvá minimálne 3 dni.

V práci uvádzané postupy i konečné výsledky, ktoré sa pomocou nich dajú získať, sa dajú aplikovať pre ktorýkoľvek reakčný systém a podmienky procesu MPE, pre rôzne druhy i pomery reagujúcich tukov a olejov, ako aj pre rôzne druhy použitých katalyzátorov. Určovanie štruktúr TAG vyčísľovaním získaných výsledných empirických rovníc je v konečnom dôsledku už také jednoduché aj časovo priaznivé, že sa dá realizovať aj v bežných podmienkach priemyselnej praxe. V takom prepojení sa dá časom získať veľký súbor výsledkov, hromadným spracovaním ktorých sa získajú také podklady v reláciách reakčné podmienky — zmeny štruktúr TAG a tomu zodpovedajúce zmeny vlastností, ktoré môžu pre jedlé tuky s požadovanými výslednými fyzikálnymi, chemickými i biologickými vlastnosťami, vyrobenými na báze procesu medzimolekulovej preesterifikácie, nadobudnúť všeobecnú platnosť.

### Literatúra

1. KOMAN, V.: Bulletin potravinárskeho výskumu, 21, 1982, č. 1.
2. HILDITCH, T. P.: The Chemical Constitution of Natural Fats. London, Chapman & Hall, 1940.
3. SKOŘEPA, J.: Molekulová fyziológia lipidu a její klinická aplikace. Praha, Avicenum 1971.
4. ULLRICH, L.: Chémia a technológia jedlých tukov a olejov. Bratislava, SNTL 1963.
5. FEUGE, N. O.—KRAEMER, E. A.—BAILEY, A. E.: Oil and Soap, 22, 1945, s. 202—207.
6. KARTHA, A. R. S.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 1961, s. 685—701.
7. GUNSTONE, F. D.: Chem. Acta Ind., 54, 1962, s. 617—622.
8. BAILEY, A. E.: Industrial Oil and Fat Products. 2nd Ed. New York, Intersci. Publ., Inc. 1951.
9. Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, F. S. A. 75, 1973, s. 470—475.
10. PERKINS, E. G.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 42, 1965, s. 1032—1036.
11. VANDERWAL: Triglyceride structures. In: R. Paoletti a D. Kritchewsky: Advances in Lipid Research. Vol. 3, New York, Academic Press 1964.
12. HAYAKAWA, KAN-ICHI: J. Amer. Oil Chem. Soc., 44, 1967, s. 354—359.
13. YOUNGS, C. G.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 1961, s. 62—66.
14. LUDDY, F. E.—BARFORD, R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 41, 1964, s. 693—698.
15. KOMAN, V.—KOTÚČ, J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 54, 1977, s. 54—59.
16. KOMAN, V.—KOTÚČ, J.—CSICSAYOVÁ, M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 1978.
17. BROCKERHOFF, M.: J. Lipid Res., 8, 1965, s. 10—16.
18. KROLL, J.—FRANCKE, C.: Fette, Seifen, Anstrichm., 76, 1974, s. 385—389.
19. KOMAN, V. a spol.: Selektivita a obsah transizomérov. Ich systematické určovanie v procese priemyselnej katalytickej hydrogenácie. Priebežná správa výskumnej úlohy VI-4-18/11, Bratislava, ČHTF SVŠT 1981.
20. KOMAN, V.—CSICSAYOVÁ, M.: Súbor programov pre nelineárne funkcie (nepublikované výsledky).
21. KOMAN, V. a spol.: Výpočtové programy CATSEL a TRANSC v procese PKH. Záverečná správa štátnej výskumnej úlohy VI-4-13/9, 1981.
22. LAND, W. E. M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 42, 1965, s. 465.
23. HAWLEY, H. K.—HOLMAN, C. W.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 33, 1956, s. 29.

# **О возможностях моделирования пищевых жиров по избранному комплексу результирующих свойств**

## **II. Использование структур триацилглицеринов**

### **Резюме**

Был разработан и проверен метод более простого определения структур триацилглицеринов (ТАГ), который мог бы быть использован для более оперативного контроля или же для управления процессом производства пищевых жиров на базе процесса межмолекулярного обмена эфиров (МОЭ), жиров и масел. Результаты комплексных анализов переэтерифицированных образцов (И), которые были использованы в качестве входных данных для расчетной программы TRIGST позволили определить точные молекулярные структуры ТАГ (типа ААА до АВС, SSS до UUU и с определенными числами двойных связей в молекулах) с качественно и по положению определенными индивидуальными жирными кислотами, которые в них встречаются. Их графическая интерпретация является информативной в любом аспекте. Из последующих анализов регрессии при помощи разработанных программ возникла система эмпирических уравнений второго порядка с тремя переменными, при помощи которых отдельные типы структур продуктов переэтерификации могут быть определены путем лишь простого расчета после подстановки легко и быстро определяемых величин: иодного числа, температуры плавления и отношения насыщенных жирных кислот к ненасыщенным. Метод может быть применен для любой системы реакций МОЭ, а результирующие эмпирические отношения могут быть просто и быстро вычислены, так что их можно использовать и в производственных условиях.

## **Contribution to modelling possibilities of edible fats on chosen complex of resulting properties**

### **II. Application of triacylglycerol structures**

#### **Summary**

The method of simpler determination of triacylglycerol (TAG) structures, applicable for a more operative control, resp. production of edible fats on the basis of intermolecular exchange in esters (IEE), fats and oils was solved and verified here. The results of complex analyses of preesterified samples, used as input data for the computer program TRIGST enabled the exact determination of molecular structures TAG (type AA to ABC; SSS to UUU together with defined numbers of double bonds in molecules) as well as qualitative and positional definition of their fat acids. Their graphic representation is of informative character. From linked-up regression analyses through elaborated programs resulted a system of empirical second-degree equations at three variables. Through these equations it is possible to determine the individual types of preesterification product structures with a simple calculation, after substituting the following easily and quickly determinable constants: iodine number, melting point and proportion of saturated to unsaturated fatty acids. This procedure is applicable for any reaction system of the IEE process and the resulting empirical relations can be easily quickly expressed in numbers and as such used also in the industry.

#### Podakovanie

Za technickú pomoc v tejto i v predchádzajúcej časti práce ďakujem Ing. L. Englerovej, Ing. E. Lackovej, CSc., M. Bystrickej a V. Grmanovej.

Doc. Ing. Václav Koman, CSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta, SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Mária Csicsyová, prom. mat., Ústav výpočtovej techniky vysokých škôl, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, Bratislava.