

Zmeny štruktúry triglyceridových molekúl bravčového tuku spôsobené gamažiarením

Z. SALKOVÁ, V. KOMAN

Využitie ionizujúceho žiarenia na predĺženie skladovateľnosti potravín ako metóda má v porovnaní s klasickou konzerváciou mnohé prednosti. Pri súčasnej úrovni poznania a aplikácie môže však gamažiarenie, čiže žiarenie s vysokou energiou, spôsobiť aj niektoré nežiadúce zmeny v potravinách, čo je predmetom intenzívneho záujmu početných výskumných pracovísk.

Jednou z pomerne citlivých zložiek na ionizujúce žiarenie je tukový podiel potravín, ktorý môže po ožiarení rýchlejšie podliehať oxidácii. Pôsobením ionizujúceho žiarenia na tuky sa tvoria voľné radikály [1], ktoré v prítomnosti kyslíka môžu začať autooxidačné reťazové reakcie, pričom oxidačné produkty sa hromadia rýchlejšie [2, 3]. Reťazová reakcia oxidácie sa začne, ak hydroperoxidový radikál atakuje molekulu substrátu, čo má za následok tvorbu ďalších radikálových centier, ktoré môžu reagovať s kyslíkom. Podľa Meada [4] pôsobením žiarenia na čisté bezvodé tuky vznikajú voľné radikály vyrazením elektrónu z niektorého atómu uhlíka v uhľovodíkovom reťazci:



Voľný radikál sa môže utvoriť z „iónového radikálu“ stratou protónu takmer súčasne s vyrazením elektrónu.

Ak nie sú prítomné radikály vody, tieto radikály sa môžu polymerizovať alebo v prítomnosti kyslíka reagovať s peroxyradikálmi. Chipault [5] uvádza reakcie prebiehajúce v tukoch ožiarených v prítomnosti kyslíka alebo vystavených pôsobeniu kyslíka krátko po ožiarení:

- polymerizácia — diméry, vyššie polyméry,
- reťazové štiepenie — nižšie uhľovodíky, nižšie kyseliny, zlúčeniny s dlhším reťazcom utvorené rekombináciou,
- dekarboxylácia — vyššie uhľovodíky, vyššie karbonyly, CO_2 ,
- dehydrogenácia — zlúčeniny s novými dvojíťmi väzbami,
- izomerizácia — konjugácia a *cis*-izoméry, *trans*-izoméry,
- hydrogenácia — vyššie nasýtené zlúčeniny.

Tuková zložka potravín, resp. jednoduché triglyceridy, sú vlastne estery mastných kyselín a trojmocného alkoholu glycerolu. Stav súčasných poznatkov umožňuje vysloviť predpoklad, že chemické, fyzikálne i biologické vlastnosti triglyceridových tukov nezávisia len od druhu a množstva v nich participujúcich mastných kyselín, ale aj od umiestnenia týchto kyselín v molekulách triglyceridových molekúl a od ich vzájomných pomerov.

Možno predpokladať, že účinkom takého vysokoenergetického žiarenia, ako je gamažiarenie z ^{60}Co , môžu nastať zmeny v štruktúre triglyceridových molekúl bravčového tuku, čo sa práve v tejto práci sledovalo.

Tieto zmeny v tukovej zložke potravín spôsobené žiarením závisia však od rozličných faktorov, od veľkosti dávky, dávkovej rýchlosti, teploty, času skladovania a iných podmienok.

Experimentálna časť

Materiál. Ako pokusný materiál sme použili bravčový tuk vytopený zo slaniny pri teplote do 60°C v termostate.

Pracovný postup. Vzorku bravčového tuku sme ožiarili gamažiarením dávkou $5 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}/\text{h}$ na ožarovacom zariadení so zdrojom ^{60}Co pri dávkovom príkone $0,75 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}/\text{h}$.

Ožiarená i kontrolná vzorka bravčového tuku sa podrobili stereošpecifickej hydrolýze s pankreatickou lipázou, pri ktorej sa uvoľnili mastné kyseliny z polohy C-1,3. Po rozdelení týchto mastných kyselín a β -monoglyceridu na tenkej vrstve sa alkalickou hydrolýzou uvoľnili mastné kyseliny z polohy C-2. Uvoľnené mastné kyseliny sa previedli na metylestery, ktoré sa rozdelili a identifikovali rozdeľovacou plynovou chromatografiou. Po kvantitatívnom vyhodnotení chromatogramov mastných kyselín sa získané hodnoty použili na strojový výpočet štruktúr triglyceridových molekúl bravčového tuku.

Metódy. Na uvoľnenie mastných kyselín z polohy C-1,3 triglyceridu-bravčového tuku sme použili metódu stereošpecifickej hydrolýzy s pankreatickou lipázou, ktorú opísali Luddy a iní [6]. Metylestery mastných kyselín sa pripravili priamou preesterifikáciou podľa Peiskera [7] v mikroautokláve.

Na chromatografickú analýzu metylesteroov mastných kyselín z polôh C-1,3 a C-2 triglyceridových molekúl bravčového tuku sme použili plynový chromatograf Hewlett-Packard mod. 7620 A s plameňovoionizačným detektorom pri teplote 250°C , teplote nastrekovaného priestoru 250°C a teplote kolóny 180°C izotermicky.

Parametre použitej náplňovej kolóny: účinná dĺžka 200 cm, vnútorný priemer 2 mm, nosič Celit AW DMOS so zrnitosťou 0,15–0,20 mm, zmočený 10% DEGS. Injektovali sa $1 \mu\text{l}$ množstvá 20 % roztoku metylesteroov mastných kyselín v cyklohexáne. Ako nosný plyn sa použil dusík s prietokovou rýchlosťou 4,75 cm/s, 46,7 ml/min.

Kvantitatívne vyhodnotenie chromatogramov jednotlivých mastných kyselín, prislúchajúcich tak k polohám C-1,3, ako aj k polohe C-2 triglyceridových molekúl bravčového tuku, počítalo sa z podkladov tlačенých elektrónkovým číslicovým integrátorom Hewlett-Packard mod. 3380 A. Hodnoty mikrovolt-sekúnd registrované integrátorom sú presnou hodnotou plochy vymedzenej príslušným vrcholom.

Strojový výpočet štruktúr triglyceridových molekúl sa urobil podľa výpočtového programu, ktorý je presne opísaný v literatúre [8].

Na výpočet sa použil číslicový samočinný počítač Minsk 22 M s 8 K slovami primárnej pamäti, s operačnou rýchlosťou 6000 oper./s, operačným systémom FEL a operačnými jazykmi SADR a FORTRAN.

Na výpočet individuálnych a združených štruktúr triglyceridových molekúl sa ako vstupné kvalitatívno-quantitatívne hodnoty použili tie masťné kyseliny z polôh C-1,3 a C-2 triglyceridových molekúl ožiareného i neožiareného bravčového tuku, ktoré vyplynuli z vlastných experimentálnych stanovení.

Výsledky a diskusia

Vplyv ionizujúceho žiarenia ovplyvnil štruktúru triglyceridových molekúl bravčového tuku, ale pri pomerne vysokej dávke žiarenia ($5 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$) z hľadiska aplikácie veľkosti dávok na radiačné ošetrovanie potravín. Výsledky v tabuľke 1 ukazujú, že množstvo nasýtených masťných kyselín [S] v krajných

Tab. 1. Zmeny nasýtených a nenasýtených masťných kyselín v jednotlivých polohách triglyceridových molekúl bravčového tuku

Masťná kyselina	Nasýtené			Nenasýtené		
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
Neožiarená (hmot. %)	42,85	65,21	42,85	57,15	34,79	57,15
Ožiarená (hmot. %) $5 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}/\text{h}$	55,87	65,54	55,87	43,13	34,46	43,13

polohách C-1,3 sa ožiarením zvýšilo. Množstvo nenasýtených masťných kyselín v tých istých krajných polohách C-1,3 pokleslo približne o rovnaké množstvo, o aké vzrástli nasýtené masťné kyseliny.

V polohe C-2 triglyceridových molekúl nenastali v obsahu nasýtených i nenasýtených masťných kyselín prakticky nijaké zmeny.

Ožiarením bravčového tuku sme zistili zmeny i v obsahu združených triglyceridových molekúl (tab. 2). Množstvo tri-nasýtených (SSS) a di-nasýtených (SUS, SSU) triglyceridových molekúl vzrástlo, a naopak, množstvo tri-nenasýtených a di-nenasýtených pokleslo. Pomerne nízke percento prírastku a úbytku sme pozorovali pri združených triglyceridových molekulách typu SSU a UUS.

Tieto výsledky svedčia o tom, že účinkom žiarenia sa nasycujú nenasýtené masťné kyseliny v krajných polohách C-1,3 triglyceridových molekúl. Chipault [5] o oxidácii lipidov uvádza, že účinkom žiarenia na tuky nastáva, okrem iného, i hydrogenácia, pričom vznikajú vyššie nasýtené zlúčeniny.

Výskyt jednotlivých masťných kyselín na polohách C-1,3 a C-2 triglyceridových molekúl bravčového tuku sú v tab. 3. Účinkom žiarenia nastali zmeny, najmä pokiaľ ide o výskyt kyseliny palmitovej, stearovej, olejovej a linolovej.

Vzájomný pomer kombinačných typov individuálnych štruktúr triglyceridových molekúl neožiareného a ožiareného bravčového tuku (tab. 4) vyplýva

Tab. 2. Vypočítané hodnoty váhových percent združených štruktúr triglyceridových molekúl bravčového tuku

Združené mol. typy TG štruktúr (hmot. %)	SSS	SUS	SSU	USU	UUS	UUU
Neožiarené	11,97	6,38	31,93	21,29	17,03	11,36
Ožiarené ($5 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}/\text{h}$)	21,19	11,14	32,15	12,19	16,90	6,41
Δ	+9,22	+4,76	+0,22	-9,10	-0,13	-4,95

Tab. 3. Počty výskytov jednotlivých mastných kyselín na polohách C—1,3 a C—2 triglyceridových molekúl bravčového tuku

Neožiarená			$5 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}/\text{h}$		
mastná kyselina	poloha		mastná kyselina	poloha	
	C—1,3	C—2		C—1,3	C—2
8 : 0	6	6	8 : 0	6	6
8 : 1	11	6	8 : 1	8	6
10 : 0	5	5	10 : 0	6	6
10 : 1	6	6	10 : 1	6	6
12 : 0	—	—	12 : 0	5	5
14 : 0	9	6	14 : 0	11	6
16 : 0	51	20	16 : 0	56	14
16 : 1	17	7	16 : 1	14	5
18 : 0	65	13	18 : 0	59	9
18 : 1	79	18	18 : 1	61	11
18 : 2	19	5	18 : 2	5	5
20 : 0	5	—	20 : 0	—	—

11.36	6.90	0.13
11.36	6.41	-4.95

3 C—2 triglyceri-

$\mathbb{R}^{n-1} \times \mathbb{H}$
polynomial
$C=2$
6
6
6
6
5
6
14
5
9
11
5
—

Tab. 4. — Porovnanie jednotlivých kombinačných typov triglyceridov bravčového tuku v ich rôznych vzájomných vyjadreniach, resp. oproti čistej triglyceridickej forme

Typ TG	AAA	: AAB	: ABA	: BBA	: BAB	: ABC	: ACB	: CAB
Pomery počtov	3	: 8	: 5	: 8	: 15	: 13	: 7	: 32
Pomer hmot. percent	8,28	: 13,96	: 3,25	: 12,73	: 22,99	: 4,91	: 3,16	: 25,18
Pomer zmesných TG	1	: 1,68	: 0,39	: 1,53	: 2,77	: 0,59	: 0,36	: 3,03
k čistým	1	:	6,38			4,01		
	1	:	10,39					

Ožiarená 5 Mrad								
-----------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Typ TG	AAA	: AAB	: ABA	: BBA	: BAB	: ABC	: ACB	: CAB
Pomery počtov	3	: 4	: 5	: 7	: 22	: 8	: 8	: 22
Pomer hmot. percent	7,80	: 16,39	: 5,21	: 14,83	: 19,81	: 4,10	: 4,98	: 22,90
Pomer zmesných TG	1	: 2,10	: 0,66	: 1,90	: 2,53	: 0,52	: 0,63	: 2,93
k čistým	1	:	7,20			4,99		

Tab. 5. — Výpočtové hodnoty hmotnostných percent individuálnych štruktúr bravčového tuku vypočítané za použitia vypracovaného programu v operačnom jazyku FORTRAN pre kombinačné typy AAA . . . CAB

Kombinačné typy individuálnych štruktúr triglyceridových molekúl			Hmotnostné percentá	
Poloha MK C ₁ C ₂ C ₃			neožiarená	ožiarená (5 · 10 ⁴ J · kg ⁻¹ /h)
A	A	A		
18 : 1	18 : 1	18 : 1	6,419	4,276
18 : 0	18 : 0	18 : 0	1,282	1,972
16 : 0	16 : 0	16 : 0	0,589	1,557
A	A	B		
18 : 0	18 : 0	18 : 1	4,591	4,538
18 : 1	18 : 1	18 : 2	0,984	0
16 : 0	16 : 0	18 : 2	0,359	0
16 : 0	16 : 0	18 : 0	2,619	5,391
A	B	A		
18 : 0	18 : 1	18 : 0	2,002	3,231
18 : 1	18 : 2	18 : 1	0,447	0,139
16 : 0	18 : 1	16 : 0	0,405	1,078
18 : 0	18 : 2	18 : 0	0,139	0,106
B	B	A		
18 : 1	18 : 1	18 : 0	7,170	7,434
18 : 1	18 : 1	16 : 0	3,224	4,293
18 : 0	18 : 0	16 : 0	1,155	2,278
18 : 1	18 : 1	16 : 1	0,446	0,368
B	A	B		
18 : 1	16 : 0	18 : 1	9,337	6,176
18 : 1	18 : 0	18 : 1	4,110	2,610
18 : 0	16 : 0	18 : 0	2,912	4,667
18 : 0	08 : 1	18 : 0	0,349	0,337
A	C	B		
16 : 0	18 : 0	18 : 1	2,064	2,621
16 : 1	18 : 0	18 : 1	0,286	0,225
14 : 0	16 : 0	18 : 1	0,226	0,222
16 : 0	18 : 0	18 : 2	0,158	0
A	C	B		
16 : 0	18 : 1	18 : 0	1,001	3,732
18 : 0	18 : 2	18 : 1	0,499	0,241
16 : 1	18 : 1	18 : 0	0,249	0,320
16 : 0	18 : 2	18 : 1	0,224	0,139
18 : 1	16 : 0	18 : 0	10,428	10,737
18 : 2	16 : 0	18 : 0	1,431	0
18 : 1	10 : 1	16 : 0	0,423	0,464
18 : 0	10 : 1	16 : 0	0,236	0,403

z podrobného výpočtu hodnôt individuálnych štruktúr pre všetky kombinačné typy AAA . . . CAB. Ožiarením bravčového tuku nastal pokles množstva dikomponentového typu AAB a trikomponentového typu ABC i CAB. Počet dikomponentového typu BAB ožiarením vzrástol. Pomer obsahu zmesných typov k čistým typom triglyceridových molekúl sa v podstate nezmenil.

Zmeny percentuálneho obsahu individuálnych triglyceridových molekúl bravčového tuku uvádzame v tab. 5. Z podrobného výpočtu všetkých možných kombinačných typov sú v tejto tabuľke uvedené iba niektoré individuálne triglyceridové molekuly. Výpočtové hmotnostné percentá ukazujú, že obsah tých triglyceridových molekúl, ktoré majú v krajných polohách C-1,3 nenasýtené masné kyseliny, ožiarením klesá. Naopak, obsah triglyceridových molekúl s nasýtenými masnými kyselinami v polohách C-1,3 po ožiení vzrastá.

Z týchto výsledkov možno dedukovať, že účinkom gamažiarenia na tuky nastáva hydrogenácia, vnútorná preesterifikácia, prípadne i ďalšie reakcie, uvedené v úvodnej časti.

Súhrn

Účinkom ionizujúceho žiarenia nastávajú zmeny v štruktúre združených a individuálnych triglyceridových molekúl bravčového tuku. Ožiarením tuku, množstvo di-nenasýtených a tri-nenasýtených (UUU, UUS, USU) triglyceridových molekúl klesá. Znižuje sa počet výskytov nenasýtených masných kyselín v polohách C-1,3 a klesá percentuálny obsah individuálnych triglyceridových molekúl, ktoré majú v krajných polohách C-1,3 nenasýtené masné kyseliny, a to vo všetkých kombinačných typoch. Možno predpokladať, že nastáva hydrogenácia a preesterifikácia masných kyselín v triglyceridových molekulách.

Literatúra

1. BRANDSHAW, W. W. — TRUBY, F. K.: Office of technical services U.S. Dept. of Commerce. Chicago, P. B. Rept. 154 306, 1962.
2. KRALOVÁ-LJASKOVÁ: Ionizujúce žiarenie a značené atómy v mäsovom priemysle. Moskva 1962.
3. TONNELAT, J. P. — FLANZY, J.: Ann. Zootechnol., 10, 1961, s. 97.
4. MEAD, J. F.: Autooxidation and antioxidants. N. Y. — London Interscience Publishers 1961, s. 299.
5. CHIPAULT, J. R.: Lipids and their oxidation Connecticut, The Avi Publishing Company Inc. Westport 1962, s. 151.
6. LUDDY, F. E. — BARFORD R. A.: J. Ammer. Oil Chemists' Soc., 41, 1964, s. 693.
7. PEISKER, K. V.: J. Amer. Oil Chemists' Soc., 41, 1964, s. 87.
8. KOMAN, V.: Záverečná správa úlohy P XI-329-057-01/11. SVŠT — CHTF, Bratislava 1975.

Изменения структуры триглицеридовых молекул свиного жира, вызванные гамма—излучением

Выводы

Действием понижующего излучения происходят изменения в структуре сопряженных и индивидуальных триглицеридовых молекул свиного жира. Облучением жира количество ди- и три-ненасыщенных (UUU, UUS, USU) триглицеридовых молекул понижается. Понижается количество встречаемости ненасыщенных жирных кислот в позициях C-1,3 и падает процентное содержание индивидуальных триглицеридовых молекул, имеющих в крайних позициях C-1,3 ненасыщенные жирные кислоты а именно

во всех комбинационных типах. Можно предполагать, что происходит гидрогенизация и гиперэтерификация жирных кислот в триглицеридовых молекулах.

Triglyceride molecules structure changes in the porc fat caused by the γ -radiation

Summary

In the structure of associated and individual triglyceride porc fat molecules, some changes take place under the effect of the ionizing radiation. Due to the fat radiation the amount of the di- and tri-unsaturated (UUU, UUS, USU) triglyceride molecules has descending tendency. The occurrence number of the unsaturated fat acids in sites 1,3 is lowering and the percentual content of the individual triglyceride molecules having in their border sites C 1,3 unsaturated fat acids, is descending, that is, in all combining types. It can be assumed that in the triglyceride molecules a hydrogenation and pre-esterification occurs.