

Štruktúry triacylglycerolov repkového oleja

ŠTEFAN SCHMIDT—JARMILA HOJEROVÁ—MARTA BYSTRICKÁ

Súhrn. Práca sa zaoberá enzýmovou štruktúrnou analýzou triacylglycerolov 15 vzoriek priemyselne spracovaného repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej. Výsledky poukazujú na priaznivé zmeny v biologickej hodnote nízkoerukových repkových olejov v porovnaní s už dobre známou štruktúrou triacylglycerolov klasických, vysokoerukových repkových olejov.

Tri dominantné triedy triacylglycerolov s 5, 4 a 3 dvojitémi väzbami v jednej molekule predstavujú celkove 75 % zo všetkých typov triacylglycerolov. Biologicky významná poloha sn-2 je v rámci všetkých molekulových druhov triacylglycerolov takmer absolútne špecifická pre výskyt kyseliny olejovej, linolovej a linolénovej. Na rozdiel od toho kyselina eruková výhradne okupuje iba krajné polohy sn-1 a sn-3 triacylglycerolov podobne ako kyselina palmitová a stearová.

Význam repkového oleja pre naše hospodárstvo je nesporný nielen v jedlej, ale aj technickej sfére tukového priemyslu. V našich klimatických podmienkach je repka olejka nielen najdôležitejšou olejninou, ale aj jedna z najproduktívnejších plodín vôbec. V odbornej literatúre [1] sa uvádza, že z plochy 1 ha osiatej repkou možno získať približne 1 tonu repkového oleja.

V rámci prechodu na repkový olej novej kvality sa zaviedli odrody tzv. jednonulovej repky so znížením obsahom kyseliny erukovej (Primor, Quinta, Belinda, Silezia a Jet Neuf). Úplný prechod na jednonulové (resp. nízkoerukové) odrody repky prebehlo na Slovensku roku 1982, prakticky súčasne so štátmi EHS [2].

Približne 10-násobný pokles obsahu kyseliny erukovej v oleji z hodnoty zhruba 50 % v klasických odrodách repky olejky na hodnoty pod normou povolenú hranicu 5 % sa nepochybne prejavil v zásadných zmenách vo fyzikálnych, chemických a biologických vlastnostiach repkového oleja [3, 4]. Tieto

Ing. Štefan Schmidt, CSc., Ing. Jarmila Hojerová, CSc., Marta Bystrická, Katedra mlieka, tukov a hygieny potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

zmeny viedli v Kanade dokonca k premenovaniu repkového oleja na kanolový olej (canola oil).

Výživová hodnota jedlých tukov a olejov je daná predovšetkým profilom mastných kyselín a ich umiestnením v molekulách triacylglycerolov. Komplexné určenie štruktúry triacylglycerolov potom jednoznačne determinuje biologickú hodnotu tukovej zložky konzumovanej potraviny. Predložená práca zahŕňa výsledky štruktúrnej analýzy triacylglycerolov repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej. Tento druh jedlého oleja je už takmer jednu dekádu hlavnou výrobnou komoditou tukového priemyslu v ČSFR.

Materiál a metódy

Vzorky repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej sme odobrali bez odrodovej špecifikácie v kvalite „polorafináda“ (po odslnení, neutralizácii a bielení) zo strediska rafinéria š. p. Palma Bratislava. V odobraných vzorkách repkového oleja sme stanovili jódové číslo a číslo zmydlenia podľa ČSN 58 0101 — Metody zkoušení tuků a olejů.

Profil a distribúciu mastných kyselín (MK) v krajných polohách sn-1,3 a v strednej polohe sn-2 triacylglycerolov sme určili metódou enzýmovej deacylácie triacylglycerolov (TAG) repkového oleja pankreatickou lipázou [5]. Pred analýzou sme triacylglyceroly repkového oleja purifikovali na stĺpci silikagélu [6]. Produkty lipolýzy sme oddelili na tenkej vrstve adsorbenta Kieselgel G 60 vyvinutím v elučnej sústave hexán—dietyléter—kyselina octová v objemovom pomere 80 : 20 : 2. Preesterifikácia separovaných acylglycerolov na metylestery MK a podmienky rozdeľovacej plynovej chromatografie na náplňovej kolóne so stacionárnou fázou DEGS (HP-7620A) uvádza práca [5]. Výpočet jednotlivých izomérnych štruktúr triacylglycerolových molekúl podľa van der Walovej distribučnej hypotézy [7] sme uskutočnili na počítačovom systéme SM 50/50-1 (ZVT, k. p., Banská Bystrica) využitím výpočtového programu TAGST [8].

Výsledky a diskusia

Hodnota jódového čísla (JČ) a čísla zmydlenia (ČZ) je charakteristická pre každý druh jedlového oleja alebo tuku. Pre jednonulový (nízkoerukový) repkový olej sa numerická hodnota JČ pohybuje zhruba v rozsahu 110—115 a je zásadne rozdielna aj v porovnaní s klasickým repkovým olejom, kde sa JČ pohybuje okolo hodnoty 100 [9]. Analýzou 15 odobraných vzoriek repkového oleja sme zistili priemernú hodnotu $JČ = 113,5 \text{ g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ (rozpätie od 111,75 do 114,35). Obdobne, avšak s menšou vypovedacou hodnotou, slúži pri overení

druhovosti jedlých olejov číslo zmydelnenia. Z uskutočnených analýz sme zistili priemernú hodnotu $\text{ČZ} = 207,4 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ (205,6—209,4), čo je opäť charakteristický údaj pre nízkoerukový repkový olej. Klasický repkový olej s obsahom kyseliny erukovej (E, 22 : 1) zhruba 50 % má hodnoty ČZ od 170 do 180 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ [9].

V tab. 1 je uvedené zloženie mastných kyselín natívnych TAG nízkoerukového repkového oleja a zloženie MK v strednej polohe (sn-2) TAG molekúl, ako sme ich stanovili po lipolýze triacylglycerolov s pankreatickou lipázou a derivatizáciou izolovaných monoacylglycerolov na metylestery MK. Výsledky analýz poukázali na veľmi dobrú zhodu zastúpenia MK v polohách sn-2 triacylglycerolov skúšaných vzoriek repkového oleja. Rozpätie *R* pre kyselinu olejovú (O, 18 : 1) a linolovú (L, 18 : 2) je zhruba dvojnásobné pri sn-2 monoacylglyceroloch (2-MAG) v porovnaní s triacylglycerolmi: konkrétne v TAG sa pohybuje obsah 18 : 1 od 56,3 do 58,1 % (*R* = 1,8), kým v 2-MAG od 46,2 do 50,6 % (*R* = 4,4). Na základe údajov v tab. 1 možno vypočítať priemerné hodnoty profilu mastných kyselín triacylglycerolov a parciálnych acylglycerolov získaných štiepením TAG s pankreatickou lipázou. Konkrétne údaje v hm. % sú pre TAG tieto: kyselina palmitová (P, 16 : 0) = 5,39, kyselina stearová (St, 18 : 0) = 1,18, O = 56,95, L = 24,31, kyselina linénová (Ln, 18 : 3) = 10,83, E = 1,27 a pre 2-MAG: P = 0,48, St = 0,09, O = 48,06, L = 37,79, Ln = 13,46 a E = 0. Z uvedených údajov je zjavné, že jednonulový repkový olej predstavuje úplne novú surovinu s priaznivejšou biologickou hodnotou, s vyšším percentuálnym zastúpením esenciálnych mastných kyselín.

Aplikáciou výpočtového programu TAGST sme získali priemerné percentuálne zastúpenie mastných kyselín v acylglyceroloch repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej. Údaje sú uvedené v tab. 2, spolu s dopočítanými hodnotami (z profilu MK v TAG a 2-MAG) pre dve triedy diacylglycerolov, 1,3-DAG a 1,2-DAG.

Kyselina linolénová a linolová je esterifikovaná predovšetkým v polohe sn-2 repkových triacylglycerolov, kým kyselina eruková sa v tejto polohe nevyskytuje vôbec. Tento poznatok zistený analýzou 15 náhodne odobraných vzoriek nízkoerukového repkového oleja v kvalite „0“ umožňuje konštatovať, že tak ako už bolo zistené pri klasických odrodách [10], aj pri novozavedených jednonulových odrodách repky olejky sa zdraviu škodlivá kyselina erukovaná inkorporuje biochemickou dráhou výhradne do krajných polôh sn-1,3 TAG molekúl [4, 10].

Faktor *EF* (enrichment factor), vyjadrujúci pomer obsahu kyseliny linolovej v polohe sn-2 a v polohách sn-1,2,3 (v pôvodných TAG), je charakteristický pre daný rastlinný olej, čím umožňuje identifikáciu, prípadne zistenie falšovania jednodruhovosti jedlého rastlinného oleja. Z priemerných výsledkov v tab. 2 možno vyjadriť faktor *EF* pre nízkoerukový repkový olej (obsah 22 : 1 do 2 %)

Tabuľka 1. Zloženie mastných kyselín v polohách sn-1,2,3 (TAG) a sn-2 (2-MAG) triacylglycerolov nízkoerukového repkového oleja
 Table 1. Fatty acid composition at the sn-1,2,3 (TAG) and sn-2 (2-MAG) positions of the low erucic rapeseed oil triacylglycerols

Vzorka ¹	Profil MK v natívnych TAG ² (hm. %)						Profil MK v izolovaných 2-MAG ³ (hm. %)					
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
1	5,4	1,1	56,6	24,1	11,2	1,6	0,5	st.	47,3	37,9	14,1	0,0
2	5,4	1,1	56,8	23,8	11,2	1,6	0,7	0,2	47,8	37,5	13,6	0,0
3	5,4	1,1	57,0	24,0	10,9	1,6	0,4	0,1	49,2	37,2	13,1	0,0
4	5,4	1,1	56,3	24,0	11,3	1,9	0,4	st.	48,0	38,6	13,0	0,0
5	5,3	1,1	57,3	24,5	10,6	1,2	0,3	st.	47,2	38,2	14,2	0,0
6	5,2	1,0	57,2	24,3	11,0	1,3	0,3	0,1	48,0	37,7	13,8	0,0
7	5,3	1,1	56,4	24,2	11,4	1,4	0,3	st.	49,3	37,2	13,0	0,0
8	5,3	1,2	56,9	24,1	11,0	1,4	0,5	0,2	50,6	36,4	12,3	0,0
9	5,3	1,1	56,8	24,4	11,0	1,4	0,4	0,2	48,7	37,7	13,3	0,0

Tabuľka 2. Zloženie mastných kyselín acylglycerolov nízkoerukového repkového oleja po deacylácii pankreatickou lipázou

Table 2. Fatty acid composition of the low erucic rapeseed acylglycerols produced by deacylation with pancreatic lipase

MK ¹	TAG ²	Obsah MK v parciálnych acylglyceroloch ³ (mol. %)		
		2-MAG	1,3-DAG	1,2(2,3)-DAG
16:0	5,88	0,52	8,55	4,54
18:0	1,17	0,09	1,70	0,90
18:1	56,64	47,88	61,01	54,45
22:1	1,06	0,0	1,59	0,80
18:2	24,34	37,91	17,56	27,73
18:3	10,92	13,59	9,58	11,59
<i>S</i>	7,04	0,61	10,26	5,44
<i>U</i>	92,96	99,39	89,74	94,56
<i>PU/S</i>	5,01	83,96	2,65	7,23

S, *U*, *PU* — suma nasýtených, nenasýtených a polynenasýtených mastných kyselín; Sum of saturated, unsaturated and polyunsaturated fatty acids.

1 — Fatty acid, 2 — Triacylglycerol, 3 — Amount of fatty acid in partial acylglycerols.

numerickou hodnotou 1,56. Pre porovnanie v práci [11] sú uvedené tieto hodnoty pre slnečnicový olej $EF = 1,2$, pre sójový olej $EF = 1,32$, pre bavníkový olej $EF = 1,42$ a pre podzemnicový olej $EF = 1,7$. Z výsledkov uvedených v našej predchádzajúcej práci [5], vychádza pre typického predstaviteľa živočíšnych tukov — bravčovú masť, hodnota $EF = 0,42$.

Priemerné hodnoty plynovochromatografického stanovenia percentuálnych obsahov MK v TAG (polohy sn-1,2,3 sumárne), 2-MAG (vnútorné, resp. stredné polohy sn-2) a 1,3-DAG (krajné polohy sn-1,3) jednonulového repkového oleja sme použili ako vstupné údaje na výpočtové určenie (program TAGST) individuálnych štruktúr TAG molekúl (tab. 3). V tabuľke nie sú uvedené obsahy štruktúr TAG pod 0,5 %.

Ako vidieť z tabuľky, dominantnými triacylglycerolmi nízkoerukového repkového oleja sú molekulové druhy s esterifikovanou kyselinou olejovou, linolovou a linolénovou. Ide predovšetkým o štruktúru β -OOO, β -OLO, β -OOL, β -OLL, β -OLnO a β -OLLn. Pomocou programu TAGST sme naviac vypočítali zjednodušený model triacylglycerolového zloženia repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej kvality „0“. Pre dve hypotetické mastné kyseliny *S* (suma nasýtených MK) a *U* (suma nenasýtených MK) a bez rozlíšenia optických izomérov možno získať 6 kombinácií združených štruktúr TAG molekúl. Výsledky sú graficky znázornené na obr. 1.

Zásadná zmena vlastností olejov získaných z novozavádzaných odrôd repky olejky podnietila výskum nielen v prioritnom zameraní na akostné parametre

Tabuľka 3. Zloženie vybraných individuálnych štruktúr triacylglycerolov nízkoerukového repkového oleja

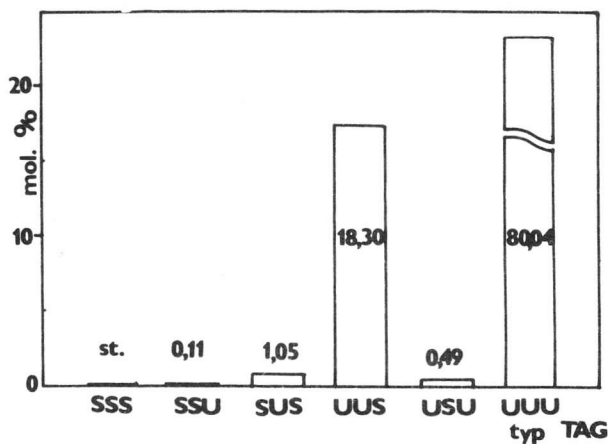
Table 3. Composition of the selected individual structures of the low erucic rapeseed oil triacylglycerols

Triacylglycerolové štruktúry ¹							
Typ β -XYZ ²			mol. %	Typ β -XYZ ²			mol. %
P	O	O	5,02	O	O	Ln	5,62
P	O	L	1,44	O	L	O	14,07
P	O	Ln	0,79	O	L	L	8,10
P	L	O	3,94	O	L	Ln	4,42
P	L	L	1,13	O	Ln	O	5,01
P	L	Ln	0,62	O	Ln	L	2,88
P	Ln	O	1,40	O	Ln	Ln	1,57
St	O	O	1,0	L	O	L	1,48
St	L	O	0,79	L	O	Ln	1,62
O	O	O	17,89	L	L	L	1,16
O	O	L	10,30	L	L	Ln	1,27

Typ β -XYZ: masťná kyselina esterifikovaná na polohu β alebo sn-2 je známa, avšak poloha ďalších dvoch masťných kyselín je neznáma.

TAGs species β -XYZ: the fatty acid esterified at the β - or sn-2 position is known, but the positioning of the other two acids is unknown.

1 — Triacylglycerol structures, 2 — TAGs species β -XYZ.



Obr. 1. Histogram šiestich združených štruktúr triacylglycerolových molekúl repkového oleja so zníženým obsahom kyseliny erukovej (S — nasýtené MK, U — nenasýtené MK)

Fig. 1. Histogram of the six associated molecular structures of low erucic rapeseed oil triacylglycerols (S — saturated fatty acids, U — unsaturated fatty acids).

jedlého oleja, ale vzhľadom na obnoviteľnosť surovínovej bázy sekundárne aj v oblastiach technických aplikácií, niektorých až strategického významu. Chemické a fyzikálne vlastnosti olejov získaných z novších odrôd repky sú nepomerne viac preskúmané ako ich biologické vlastnosti [12]. Cieľom nášho príspevku bolo rozšíriť poznanie práve v tejto oblasti, ktorá je pre výživu obyvateľstva prvoradá.

Za poskytnutie vzoriek jednonulových repkových olejov autori ďakujú Ing. L. Jamriškovej a Ing. J. Plchovi, za technickú pomoc pani V. Grmanovej.

Literatúra

1. Anonym, Inform JAOCS, 1, 1990, č. 5, s. 71—73.
2. SCHMIDT, Š.: Repka olejka — naša základná olejina. Čítanie '91 o správnej výžive. Bratislava, Slovenská spoločnosť pre racionálnu výživu 1990, s. 148—151.
3. SOUČEK, J.—FOGLAR, R., Prům. Potr., 35, 1984, č. 11, s. 572—573.
4. PREVOT, A.—PERRIN, J. L.—LACLAVERIE, G.—AUGE, P.—COUSTILLE, J. L., J. Amer. Oil Chem. Soc., 67, 1990, č. 3, s. 161—164.
5. SCHMIDT, Š.—BYSTRICKÁ, M., Bull. Potravn. Výsk., 27(7), 1988, č. 3—4, s. 439—447.
6. CHRISTIE, W. W.: Lipid Analysis. Oxford — New York, Pergamon Press 1982. 207 s.
7. SCHMIDT, Š., Bull. Potravn. Výsk., 27(7), 1988, č. 1—2, s. 75—81.
8. SCHMIDT, Š.—ŠIMON, P.: Program TAGST — výpočet štruktúr triacylglycerolov (nepublikované).
9. SWERN, D. (Ed.): Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1982. 871 s.
10. NORTON, G.—HARRIS, J. F., Phytochemistry, 22, 1983, č. 12, s. 2703—2712.
11. Anonym, J. Amer. Oil Chem. Soc., 61, 1984, č. 10, s. 1508—1509.
12. FARAG, R. S.—HALLABO, S. A. S.—HEWEDI, F. M.—BASYONY, A. E., Fette — Seifen — Anstrichm., 88, 1986, č. 10, s. 391—398.

Do redakcie došlo 3. 6. 1991

Структуры триацилглицеролов рапсового масла

Резюме

Работа занимается ферментным структуральным анализом триацилглицеролов 15 проб промышленно обработанного рапсового масла с пониженной долей эруковой кислоты. Наши результаты показывают на благоприятные изменения в биологической ценности низкоэруковых рапсовых масел в сравнении с уже хорошо известной структурой триацилглицеролов классических, высокоэруковых рапсовых масел.

Три доминирующие группы триацилглицеролов с 5, 4 и 3 двойными связями в одной

молекуле представляют в общем 75 % из всех типов структур триацилглицеролов. Биологически значительное положение sn-2 в рамках всех молекулярных типов триацилглицеролов практически абсолютно специфическое для наличия олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. В различии от того эруковая кислота исключительно захватывает только крайние положения sn-1 и sn-3 триацилглицеролов одинаково как кислоты пальмитиновая и стеариновая.

Triacylglycerol Structures of Rapeseed Oil

Summary

This paper presents enzymatic structural analysis of triacylglycerols derived from 15 samples of industrially processed low erucic rapeseed oils. The results indicate the positive changes in biological value in comparison with well known triacylglycerol composition of the classical high erucic rapeseed oils.

Three major molecular species having 5, 4 and 3 double bonds per molecule, respectively, accounted for 75% of the triacylglycerols. Biologically important position sn-2 of the triacylglycerols was almost absolutely specific for oleic, linoleic and linolenic acids in the respective molecular species. In the contrary erucic acid occupied exclusively positions sn-1 and sn-3 of the triacylglycerols as did palmitic and stearic acids when present.