

UNIKÁTNÍ DERIVÁTY TOKOFEROLU

Kreps, F*, Krepsová, Z.

Slovenská Technická Univerzita v Bratislava, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,

Ústav potravinárstva a výživy

*frantisek.kreps@stuba.sk

Abstrakt

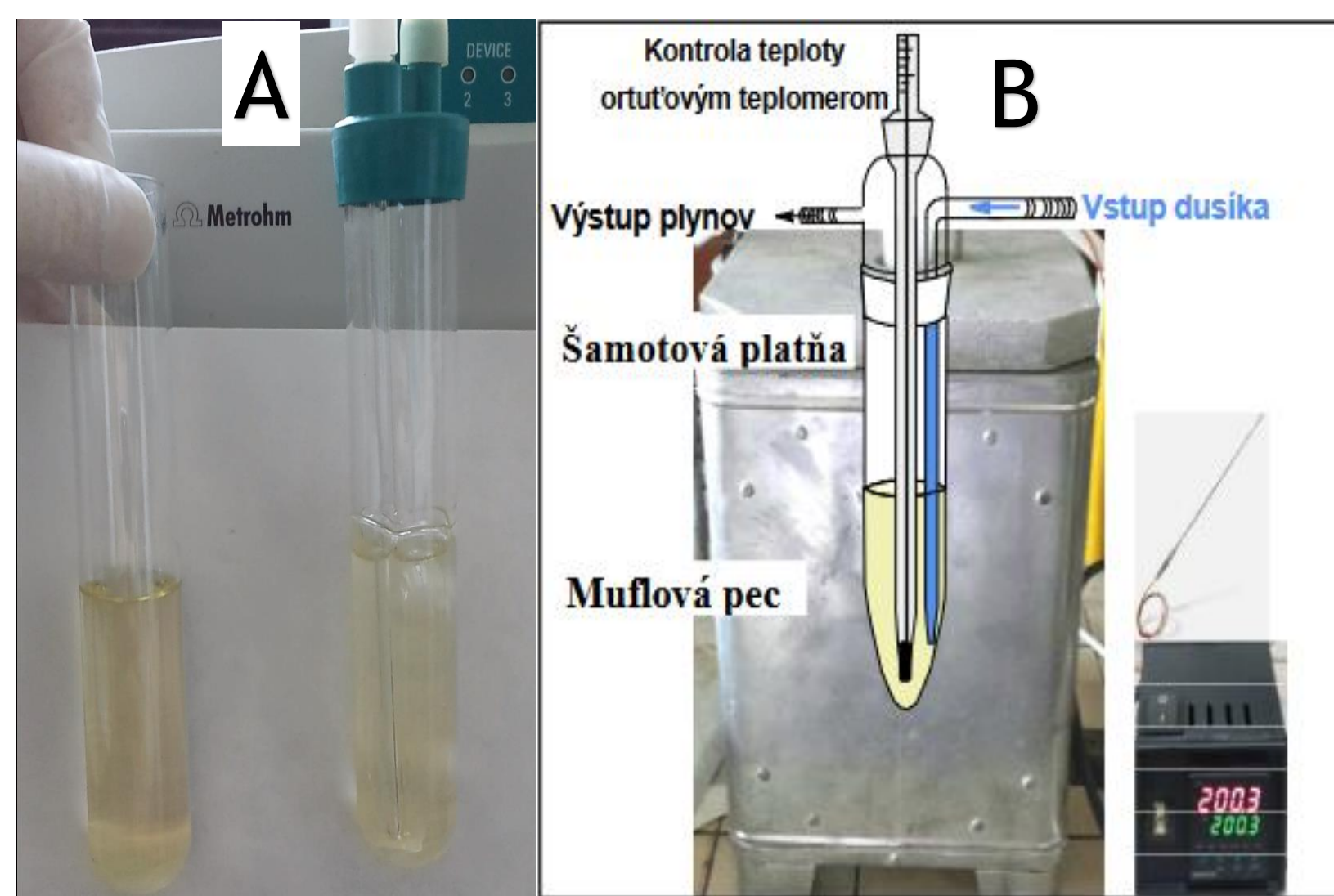
Zamerali sme na vznik esterov tokoferolov s masnými kyselinami počas vysokoteplotného spracovania potravín. Oveľa viac pozornosti sa v súčasnosti venuje vzniku tokoferyl chinónov a iným oxidačným produktom tokoferolov. Estery tokoferolov sú preto doposiaľ málo preskúmanými produktmi reakcie tokoferolov s masnými kyselinami. Pomocou modelových experimentov sme dokázali, že počas laboratórnej dezodorizácie, ale aj počas kulinárskej úpravy olejov, vznikajú estery tokoferolov s masnými kyselinami. Ich obsah v dezodorizovanom oleji je priamo úmerne závislý od obsahu tokoferolov, voľných masných kyselín a času dezodorizácie. Zistili sme, že každý komerčne dostupný dezodorizovaný olej (rafinovaný) obsahuje 3 – 12 mg/kg esterov tokoferolov. Pre ľudský organizmus predstavujú zdroj tokoferolov, antioxidantov, ktorých hydroxylová skupina bola pred oxidáciou chránená masnou kyselinou.

Kľúčové slová: tokoferoly, estery tokoferolov, dezodorizácia, vyprážanie.

Materiál

Snečnicový olej (Vénusz, Maďarsko) s návažkom 20 g bol ohrievaný za prítomnosti vzdušného kyslíka pri fritovacej teplote 180 °C prístrojom Rancimat 743 (obr. 1 A), po dobu 10 h. V druhom experimente bol olej prebublávaný vzdušným kyslíkom (20 L/h). Olej obsahoval 564 mg/kg alfa-tokoferolu, ďalej β , γ , δ - tokoferoly (spolu 38 mg/kg), 0,3 % hm. VMK, 32 % hm. kyseliny olejovej, 58 % hm. kyseliny linolovej a mal peroxidové číslo 0,8 mmol 0,5 O₂/kg.

Laboratórna dezodorizácia triacylglycerolov (TAG) snečnicového oleja pri 260 °C \pm 0,5 °C sa uskutočnila v Muflovej peci (obr. 2 B), ktorej ohrev riadil PID regulátor (Omega, USA). Merací člen zapichnutý v pilinách hliníka meral teplotu v priestore medzi šamotovými stenami pece a sklom skúmavky. Olej bol v skúmavke premiešavaný dusíkom (5,0) za mierneho prebublávania (25 L/h). Spolu s dusíkom sa do oleja dostával aj kyslík (0,05 mol/h) z dusíkovej tlakovej nádoby.



Obr. 1 Vysokoteplotný ohrev oleja pri 180 °C (A), simulácia vyprážania v prístroji Rancimat a vysokoteplotný ohrev oleja pri 260 °C (B) simulujúci podmienky dezodorizácie.

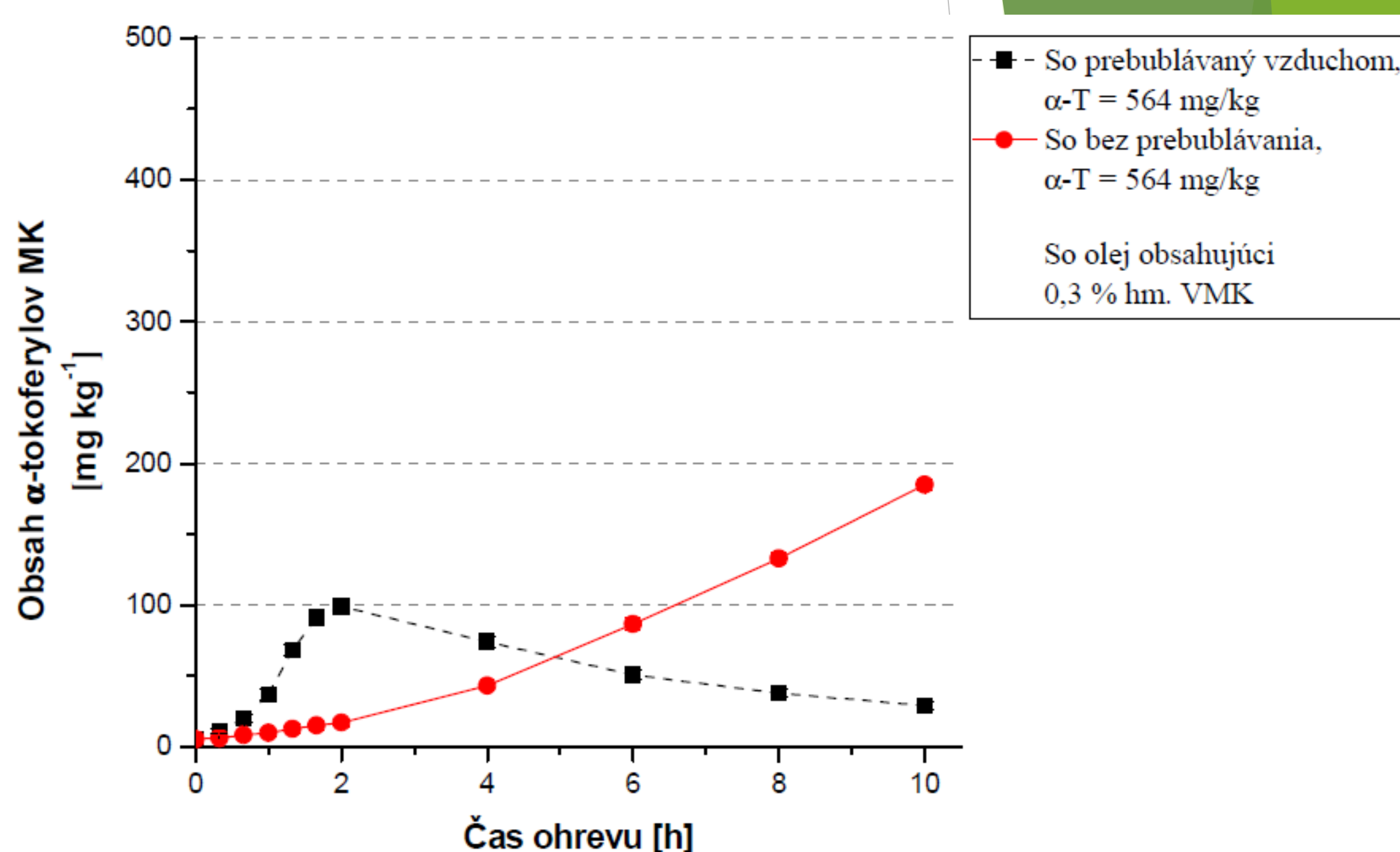
Metódy

- Analýza esterov tokoferolov bola uskutočnená až po izolácii esterov tokoferolov z olejov. Tá bola uskutočnená kolónovou chromatografiou ohrievaných olejov.
- Estery tokoferolov s masnými kyselinami boli kvantitatívne analyzované pomocou HPLC-UV (1100 series, Agilent, USA) pri vlnovej dĺžke 284 nm (λ_{max} pre α -tokoferyl palmitát). Analyty sme separovali v dvoch spojených kolónach Reprosil 100 C18, 250 \times 4 mm, veľkosť čiaštičiek 5 μ m a Nucleosil 125 C 18, 125 \times 4 mm, veľkosť čiaštičiek 5 μ m (Watrex, Česko). Mobilná fáza obsahovala metanol a izopropanol v pomere 65:35 a rýchlosť prietoku mobilnej fázy bola 1 ml/min. Obsah esterov tokoferolu s MK sme stanovili z rovnice kalibračnej krivky.

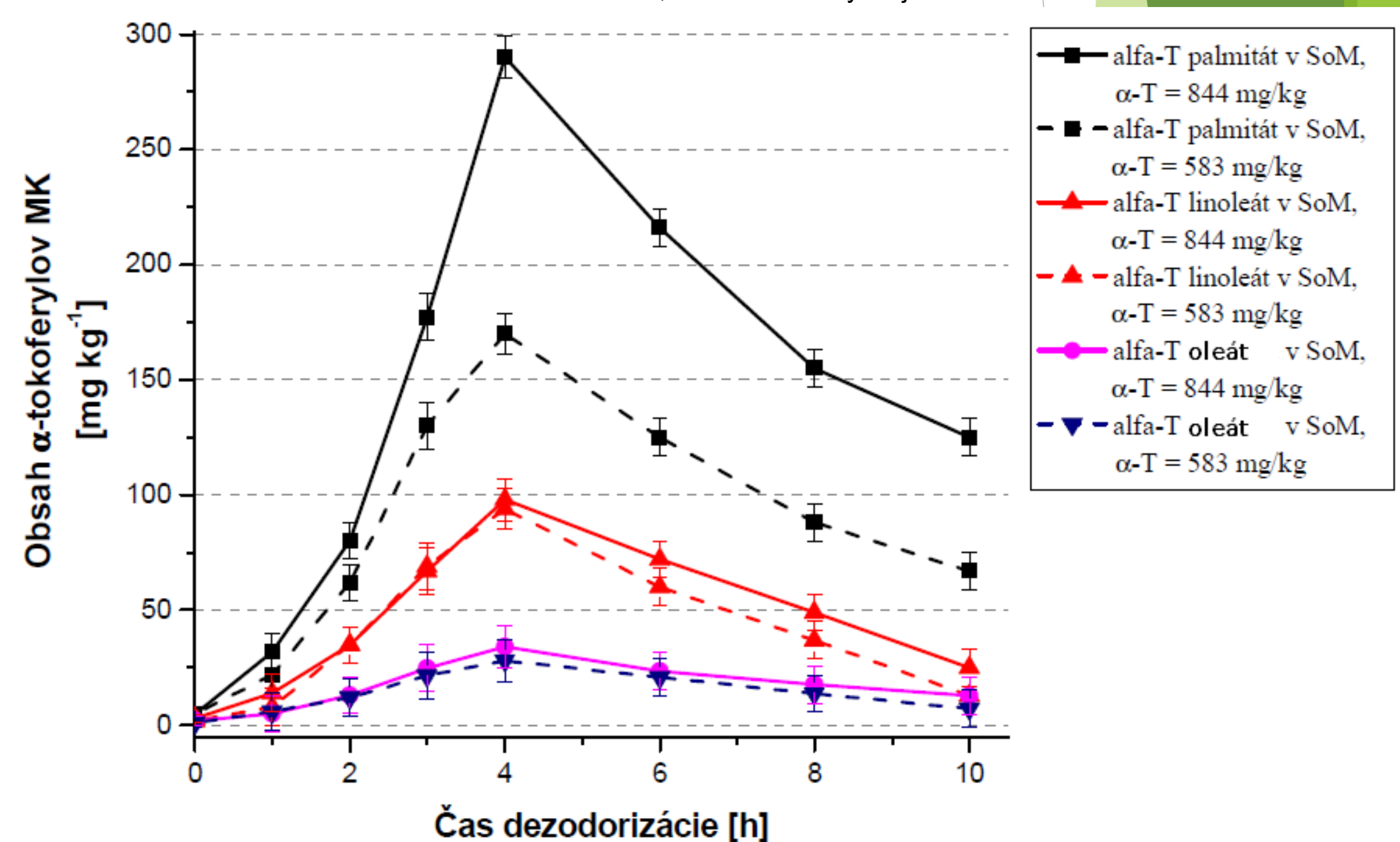
Výsledky a diskusia

Povrchové vyprážanie sme simulovali prebublávaním snečnicového oleja v skúmavke vzdušným kyslíkom a hlboké vyprážanie bolo uskutočnené bez prebublávania snečnicového oleja. V snečnicovom oleji ohrievanom 10 h v otvorenej skúmavke pri teplote 180 °C, plynule rástol obsah esterov tokoferolov masných kyselín (obr. 2) z 5 mg/kg na 185 mg/kg. Ich obsah bol v 10 h ohrevu skoro dvojnásobne väčší ako v prebublávanom snečnicovom oleji (20 L/h vzdušného kyslíka), kde bolo maximum v čase 2 h ohrevu. Rýchlosť vzniku a degradácie esterov tokoferolov bola pri ohreve oleja v otvorenej skúmavke limitovaná difúziou kyslíka. Ohrev oleja prebublávaním sa vyznačoval oveľa rýchlejšim vznikom ($k_1 = 0,018$ h⁻¹) a degradáciou esterov tokoferolov ($k_2 = 0,529$ h⁻¹), ktoré sa dali popísať diferenciálnou rovnicou. Tieto výsledky sú v zhode s našou publikáciou (Kreps et al., 2016) a korelujú s technikou ohrevu rastlinných olejov podľa Barrera-Arellano et al. (2002).

Ohrev snečnicového oleja pod dusíkom pri 260 °C simuloval podmienky dezodorizácie olejov, ako finálnej úpravy olejov počas rafinácie. Dezodorizácia v priemyselnych podmienkach pri 260 °C trvá 20 až 40 min. V našej modelovej dezodorizácii sme oleje ohrievali 10 h, vďaka tomu sme mohli vidieť dynamiku vzniku a degradácie esterov tokoferolov (obr. 3). Pokus sme zjednodušili tým, že sme na dezodorizáciu použili iba triacylglyceroly snečnicového oleja zbavené všetkých tokoferolov a masných kyselín. Následne sme do modelového oleja pridali 583, alebo 844 mg/kg alfa-tokoferolu a 2 % kyseliny palmitovej.



Obr. 2 Vplyv ohrevu (180 °C) snečnicového oleja za simulovaných podmienok povrchového a hlboko vedeného vyprážania, na obsah esterov alfa-tokoferolu s masnými kyselinami. Pozn.: α -T: alfa-tokoferol, So: snečnicový olej



Obr. 3 Vplyv ohrevu (260 °C) modelového snečnicového oleja (SoM) za simulovaných podmienok dezodorizácie, na obsah esterov alfa-tokoferolu s masnými kyselinami. Pozn.: SoM obsahoval 2 % kyseliny palmitovej a rôznych vstupných obsahov alfa-tokoferolu (α -T)

Pri dezodorizácii je teplota tak vysoká, že sa disociuje väčšie množstvo voľných masných kyselín, ktoré sa môžu stať kyslými katalyzátormi esterifikácie. Voľné masné kyseliny, tak pri vysokých teplotách esterifikujú tokoferoly (Kreps et al., 2017). Vďaka modelovému zloženiu oleja vznikali primárne estery alfa-tokoferolu s kyselinou palmitovou. Ďalej nám výsledky (obr. 3) odhaľujú, že pri vysokých dezodorizačných teplotách dochádza k disociácii masných kyselín zo štruktúry TAG. Triacylglyceroly snečnicového oleja sú primárne bohaté na kyselinu linolovú 58 % a olejovú 32 %. Vznikajú tak estery alfa-tokoferolu s kyselinou linolovou a potom s kyselinou olejovou.

Záver

Vysokoteplotné opracovanie olejov bohatých na masné kyseliny a tokoferoly, vedie k hydrolýze masných kyselín, ktoré sa sami stávajú katalyzátormi esterifikácie tokoferolov. Za podmienok povrchového vyprážania, fritovania, ale aj dezodorizácie vznikajú estery tokoferolov s masnými kyselinami.

Podakovanie

Výskum podporila Vedecká Grantová Agentúra MŠV a SAV (VEGA) na základe zmluvy Vega 1/0141/23. Ďalej bol tento výskum financovaný Agentúrou na Podporu Výskumu a Vývoja (APVV) na základe zmluvy APVV-16-0088.