

Stanovenie tepelných vlastností tukov NMR spektrometriou

JÁN KLAS – ŠTEFAN SCHMIDT – IGOR GOLJER

Súhrn. Širokopásovou NMR spektrometrickou metódou sme zistili charakteristické veličiny fázovej premeny tukov – teplotu topenia, teplotu tuhnutia a teplotný koeficient pre hovädzí loj, maslový tuk, bravčový masť, tuk z margarínu – Dukát a kakaové maslo. Teploty topenia týchto tukov vykazujú väčšie diferencie v rozmedzí 20,6–31,9 °C ako teploty tuhnutia, 4,2–8,0 °C. Teploty topenia pre jednotlivé tuky sú vždy vyššie ako teploty tuhnutia, pričom sa medzi týmito parametrami nezistila nijaká závislosť. Hodnoty teplotného koeficienta fázovej premeny sa nachádzajú v rozmedzí 2,1–3,7 % · °C⁻¹ a stúpanie tejto hodnoty je v súhlase s uvedeným poradím tukov.

Jedlé tuky a oleje sú pre svoju biologickú a energetickú hodnotu dôležitou zložkou racionálnej výživy. Pozostávajú výhradne alebo prevažne z triacylglycerolov, najvýznamnejšej skupiny lipidov vo výžive, metabolizme a regulácii. Tieto látky kladú vysoké nároky aj na analýzu v dôsledku variabilného zloženia jednotlivých molekulových druhov a z toho vyplývajúcich charakteristických chemických a fyzikálnych vlastností.

Zo spektrálnych analytických metód zaujíma významné miesto v analýze lipidov a triacylglycerolov (TAG) aj metóda nukleárnej magnetickej rezonancie (NMR). Táto metóda nachádza výhodné uplatnenie pri hodnotení konzistenčných vlastností vyrobených tukov [1]. NMR metódou možno rozlíšiť protóny tuku nachádzajúceho sa v tuhom alebo kvapalnom skupenstve a zistiť ich podiel v jednotlivých fázach [2–7].

V tejto práci sme zistili pomocou NMR metódy podiely tukov v tuhom skupenstve pri rôznych teplotách a určili hodnoty teploty topenia, teploty tuhnutia a hodnoty teplotného koeficientu pre vybrané tuky rastlinného a živočíšneho pôvodu.

RNDr. Ing. Ján Klas, CSc., Ing. Igor Goljer, CSc., Centrálné laboratórium chemickej techniky, Ing. Štefan Schmidt, CSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemicokotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Materiál a metódy

V práci sme analyzovali 5 druhov bežných jednodruhových, resp. zmesných jedlých tukov. Vybrali sme tieto tuky: hovädzí loj, maslový tuk, bravčová masť, tuk z margarínu – Dukát a kakaové maslo. Skúšané tuky sme odobrali náhodne z obchodnej siete, z n. p. Figaro (kakaové maslo) a hovädzí loj z š. p. Palma, Bratislava. Filtráciou cez bezvodý síran sodný v sušiarňi sme tuky zbavili stôp vlhkosti.

Na meranie spektier sme použili širokopásový NMR spektrometer firmy Jeol JNM-40-3X s týmito pracovnými charakteristikami:

pracovná frekvencia, MHz	40
časová konštanta, s	1
čas záznamu spektra, min	4
šírka rozmiataného pásma magnetického poľa, 10^{-4} T	9420 ± 1
modulácia magnetického poľa, 10^{-4} T	0,2
intenzita RF ožarovania, dB	20
zosilnenie signálu	45
modulačná frekvencia, Hz	35

Vzorky tukov hmotnosti $2,2 \pm 0,1$ g sa merali v sklených skúmavkách priemeru 18 mm. Pred každým meraním sme urobili teplotu vzorky v sonde spektrometra na zvolenú teplotu v priebehu 1/2 hodiny. Merali sme v rozmedzí teplôt -10 až 60 °C. Na zistenie tuhého (resp. kvapalného) podielu vzorky tuku sme použili postup využívajúci signál kvapalnej fázy, ktorý je opísaný v [8], s tým rozdielom, že sa namiesto prístrojovej integrácie určila integrálna veličina spektra číselným postupom. Hodnota tuhého podielu (X) pri teplote t_A sa určila podľa vzorca

$$X = 1 - I_A(273,15 + t_A)/I_B(273,15 + t_B), \quad (1)$$

kde I_A je integrálna veličina spektra pri teplote $t_A < t_B$ (v °C), I_B je integrálna veličina spektra pri teplote t_B , pri ktorej je všetok tuk v kvapalnom skupenstve.

Výsledky a diskusia

Hodnoty tuhého podielu tukov sa zisťovali podľa rovnice (1). Pri stúpajúcej teplote ich uvádza tabuľka 1 a pri klesajúcej teplote tabuľka 2.

Teploty topenia tukov sme zistili lineárnou interpoláciou pri pomere množstva tuhej a kvapalnej fázy 1:1 (t.j. pri 50 % mólovom obsahu vzorky v tuhom alebo kvapalnom skupenstve) pomocou údajov z tabuľky 1.

Teploty tuhnutia tukov sme zistili rovnakým postupom podľa hodnôt v tabuľke 2 a spolu s teplotami topenia ich uvádza tabuľka 3.

Významnou charakteristikou fázovej premeny tukov je teplotný koeficient fázovej premeny, ktorý môžeme definovať rovnicou

$$\tau = -dX/dt. \quad (2)$$

Tabuľka 1. Hodnoty tuhého podielu (X) v závislosti od stúpajúcej teploty (t)
Table 1. Dependence of solid portion (X) on increasing temperature (t)

t [°C]	X [%]				
	I	II	III	IV	V
5	91,5	83,7	86,8	83,2	94,3
10	86,1	77,6	80,1	74,9	89,5
20	69,2	52,0	69,8	48,5	74,4
30	57,5	31,4	45,6	23,6	36,2
40	17,7	9,2	9,1	6,2	3,2
60	0	0	0	0	0

I – hovädzí loj; Tallow. II – maslový tuk; Butter fat; III – bravčová masť; Lard. IV – margarínový tuk – Dukát; Margarine fat – Dukát; V – kakaové maslo; Cocoa butter.

Tabuľka 2. Hodnoty tuhého podielu tukov (X) v závislosti od klesajúcej teploty (t)
Table 2. Dependence of solid part (X) on decreasing of temperature (t)

t [°C]	X [%]				
	I	II	III	IV	V
60	0	0	0	0	0
40	4,8	8,6	9,5	6,2	6,1
30	14,5	16,6	19,1	17,6	18,2
20	22,4	26,6	31,4	28,9	30,9
10	35,2	41,3	43,4	34,6	40,7
0	60,8	78,7	77,1	67,2	76,2
-10	96,1	99,3	94,5	96,8	99,2

For I-V see Table 1.

Tabuľka 3. Hodnoty teploty topenia (t_1), tuhnutia (t_2) a teplotného koeficientu (τ) sledovaných tukov

Table 3. Values of melting point (t_1), congealing temperature (t_2) and thermic coefficient (τ) of investigated fats

	I	II	III	IV	V
t_1 [°C]	31,0	21,0	28,2	20,6	26,4
t_2 [°C]	4,2	7,7	8,0	5,3	7,4
τ [%·°C ⁻¹]	2,1	2,5	2,8	3,1	3,7

For I–V see Table 1.

Teplotný koeficient fyzikálnochemicky vyjadruje zmenu množstva tuku, ktorý sa roztopí pri zmene teploty rovnajúcej sa 1 Kelvin alebo 1 °C. Hodnotu tohto koeficientu možno určiť pri stave sústavy, pri ktorom je rovnaké zastúpenie tuhej a kvapalnej fázy, t.j. pri $X = 1 - X = 0,5$. Hodnoty tohto koeficientu zistené graficky podľa hodnôt v tabuľke 1 uvádza tabuľka 3.

V priebehu NMR merania sa musí teplota vzoriek starostlivo kontrolovať a udržiavať konštantou v intervale menšom ako $\pm 0,2$ K. Je to dôležité najmä vtedy, keď teplotná závislosť krivky topenia alebo tuhnutia má vysokú hodnotu smernice. Hodnoty teplôt fázových prechodov tuhá látka–kvapalina jednotlivých tukov sú vždy vyššie ako hodnoty teplôt prechodov kvapalina–tuhá látka (pozri tab. 1 a 2). Ďalej sme potvrdili, že teploty topenia príslušných tukov sú vždy vyššie ako ich teploty tuhnutia (tab. 3). Takéto vzájomné vzťahy zrejme súvisia s podchladením kvapaliny pri ochladzovaní vzorky, kým prehriatie tuhej fázy pri zahrievaní vzorky tuku je menej pravdepodobný proces. Sám proces ohrievania alebo ochladzovania vzorky pri prechode z jednej konštantnej teploty na druhú konštantnú teplotu nie je bezvýznamný a má určitý vplyv na výsledky meraní najmä pri ochladzovaní vzoriek. Preto proces zmeny teploty pri stanovení teplotných závislostí treba podľa možnosti uskutočňovať rovnako. Celkove pre charakter fázových prechodov pri stúpajúcej alebo klesajúcej teplote pri tukoch môžeme uvažovať o hysteréznej závislosti.

Teploty topenia jednotlivých tukov (tab. 3) vykazujú väčšie diferencie v rozmedzí 20,6–31,9 °C ($\Delta t_1 = 11,3$ °C) ako teploty tuhnutia, ktoré sa nachádzajú v rozmedzí 4,2–8,0 °C ($\Delta t_2 = 3,8$ °C). Tieto rozdiely poukazujú na väčšie rozdiely vlastností tukov v tuhej fáze, kým roztopené tuky sa navzájom viac podobajú. Stanovenie teploty tuhnutia jedlých a technických tukov poskytuje teda analytický údaj s menšou informačnou hodnotou. Medzi teplotou topenia a tuhnutia sme nezistili nijakú závislosť (korelačný koeficient $r = 0,01$), t.j. uvedené parametre môžeme považovať za navzájom nezávislé. Tento

взťah medzi параметрами зrejме vyplýва з взаємної незалежності процесу топєния а процесу тухнутія при скúманých лáтках.

Podľa hodnôt teplotného коефіцієнта (tab. 3) при zahriatí vzorky о 1 °C са в околí stavу с obsahом 50 % туhej фáзы najviac roztopí kakaové maslo (3,7 %) а najmenej hovädzí loj (2,1 %). Podľa стúпанія hodnôt параметра τ скúманé лáтки мóžeme zoradiť до поступности: hovädzí loj < maslový tuk < bravčová masť < Dukát < kakaové maslo. Tento коефіцієнт са мóже využiť на класифікацію тепелнých vlastností tukov, при их практичkom але і технологічkom využití, предовšetkým в області посудзования конзистєнчнých vlastností jedlých tukov а tukových výrobkov з них одвоєдєнých.

Za technickú pomoc autori ďakujú V. Grmanovej а M. Kormanovi.

Literatúra

- [1] KOMAN, V., Štruktúry lipidov. Bratislava, Veda 1986.
- [2] ANDREW, E.R.: Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge, Cambridge University Press 1958.
- [3] CHAPMAN, D. – RICHARDS, R. E. – YORKE, R. W., J. Amer. Oil Chem. Soc., 37, 1960, s. 243.
- [4] FERREN, W.P. – MORAN, R.E., Food Technol., 17, 1963, s. 1966.
- [5] POHLE, W.D. – GREGORY, R.L., J. Amer. Oil Chem. Soc., 44, 1967, s. 397.
- [6] POHLE, W.D. – TAYLOR, J.R. – GREGORY, R.L., J. Amer. Oil Chem. Soc., 42, 1965, s. 1075.
- [7] TAYLOR, J.R. – POHLE, W.D. – GREGORY, R.L., J. Amer. Oil Chem. Soc., 41, 1964, s. 177.
- [8] BOSIN, W.A. – MARMOR, R.A., J. Amer. Oil Chem. Soc., 45, 1968, s. 335.

Определение температурных свойств жиров ЯМР спектрометрией

Резюме

Широкополосным ЯМР спектрометрическим методом были определены характеристические величины фазовой перемены жиров – точка плавления, точка затвердевания и температурный коэффициент для говяжьего жира, маслового жира, свиного сала, жира из маргарина – Дука́т и какаоового масла. Температуры плавления этих жиров находятся в интервале 20,6–31,9 °C и этот интервал больше чем интервал затвердевания 4,2–8,0 °C. Точки плавления для приведенных жиров выше точек затвердевания и кроме того не наблюдается никакой зависимости между этими параметрами. Значения температурного коэффициента находятся в интервале 2,1–3,7 %·°C⁻¹ и повышение этой величины симбатно выше приведенной последовательности жиров.

Determination of temperature characteristics of fats by NMR spectrometry

Summary

With the help of broadline ^1H NMR spectrometry, the characteristic values of phase transitions of fats-melting point, solidification point, temperature quotient of the phase change for tallow, butter fat, lard, margarine fat – Dukát and cocoa butter were determined. Melting points of examines fats are in broader interval 20.6–31.9 °C then the temperatures of solidification which are in the interval 4.2–8.0°C. The melting temperatures for each fat are in each case higher than for the solidification and no relation between the above two parameters was found. The temperature quotient values are in range 2.1–3.7% °C⁻¹ and values are increasing in accordance with the abovementioned order of fats.