

Stanovenie vyšších mastných kyselín plynovou chromatografiou bez esterifikácie

J. HRIVŇÁK, V. SMIRNOV

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava*

*Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín Slovenskej vysokej školy technickej
Bratislava*

Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám

Vypracovala sa metóda rozdeľovania vyšších mastných kyselín izolovaných z tuku hydiny. Neesterifikované mastné kyseliny sa chromatografujú na sklenej kolóne o dĺžke 2,4 m plnenej Chromosorbom W s obsahom 5 % polyetylén glykoljantarátu a 1 % H_3PO_4 pri 210 °C.

Z hľadiska racionálnej výživy, správnej organizácie stravovania a voľby technologických postupov pri výrobe potravinárskych výrobkov je nevyhnutné podrobnejšie poznať zloženie lipidných zložiek potravín. Zo živočíšnych tukov hydinový tuk obsahuje najväčšie množstvo nenasýtených vyšších mastných kyselín, ktoré sú pre výživu obyvateľstva veľmi dôležité.

Mastné kyseliny sa v biologických materiáloch plynovou chromatografiou najčastejšie stanovujú vo forme metylesterov alebo iných esterov [1 — 10]. Vzhľadom na zdĺhavosť esterifikácie, ktorá môže byť aj zdrojom určitých chýb [11 — 14], venovali sme pozornosť metódam umožňujúcim priame stanovenie nenasýtených mastných kyselín. Plynová chromatografia nižších mastných kyselín bez esterifikácie je v praxi značne rozšírená [15 — 26]. Pri mastných kyselinách, aj keď boli uverejnené spôsoby priameho stanovenia [27 — 37], dáva sa často prednosť esterifikácii.

Nadväzujúc na aplikáciu plynovej chromatografie neesterifikovaných mastných kyselín v mliekárenských výrobkoch [38], vypracovali sme rýchlu metódu priameho chromatografovania vyšších nenasýtených mastných kyselín v tuku hydiny.

Experimentálna časť

Prístroj a chemikálie

Chromatografovali sme na prístroji Fractovab mod. D (C. Erba, Milano) za použitia plameňového ionizačného detektora a dusíka ako nosného plynu. Vo vstrekovacom priestore plynového chromatografu bola vymeniteľná sklenená rúrka.

Chromosorb W, etylén glykoljantarát a chromatograficky čisté štandardy mastných kyselín (linolová, linolénová, olejová, stearová, palmitoolejová a palmitová) boli výrobky fy C. Erba.

Analyzovaný materiál

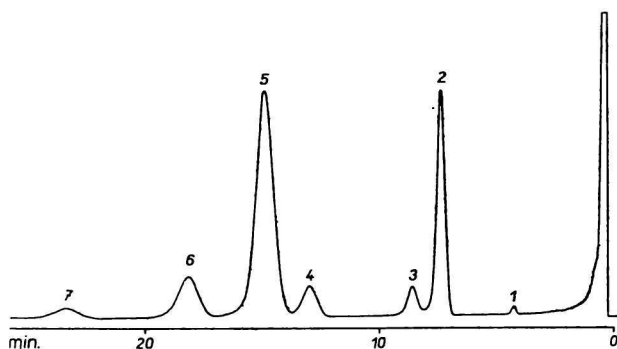
Analyzovali sme syntetické zmesi mastných kyselín, ďalej vzorky mastných kyselín izolovaných z podkožného, vnútorného a črevného tuku sliepok, husí a kačíc.

Izolácia mastných kyselín

Tuk získaný extrakciou vzorky etyléterom v Soxhletovom prístroji sme zmydelnili v inertnom prostredí (dusík) etanolickým roztokom hydroxidu draselného [39]. Po odparení etanolu sme draselné soli mastných kyselín frakciovali do teplej vody a po oxyslení koncentrovanou kyselinou sírovou sme extrahovali etyléterom. Éterový extrakt sme po vysušení bezvodým síranom sodným chromatografovali.

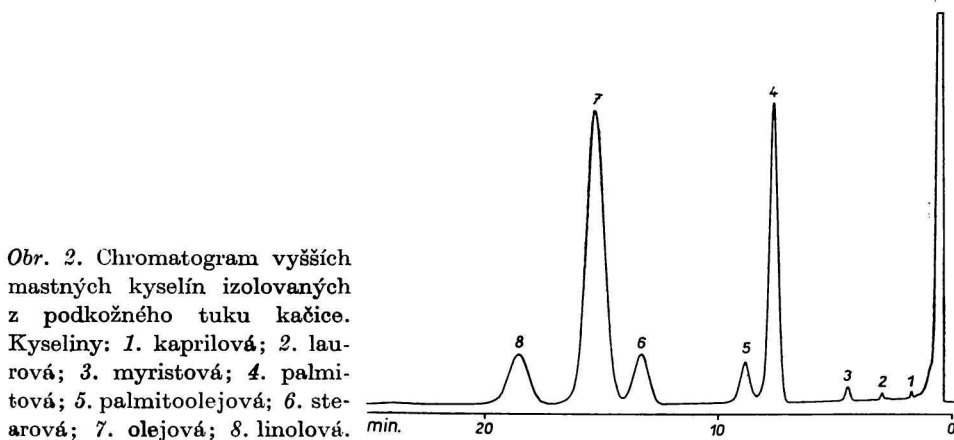
Chromatografické podmienky

Chromatografovali sme na sklenej kolóne o dĺžke 2,4 m a vnútornom priemere 3 mm. Náplň kolóny tvoril Chromosorb W o zrnitosti 0,20 – 0,25 mm s obsahom 5 % polyetylén glykoljantarátu a 1 % H_3PO_4 . Teplota kolóny bola 210 °C a vstrekovacieho priestoru 240 °C. Tlak dusíka na začiatku kolóny bol 1 kp/cm². Dávkovali sme 1 μ l Hamiltonovou mikroinjekčnou striekačkou.



Obr. 1. Chromatogram vyšších mastných kyselín izolovaných z podkožného tuku husí.

Kyseliny: 1. myristová; 2. palmitová; 3. palmitoolejová; 4. stearová; 5. olejová; 6. linolová; 7. linolénová.



Obr. 2. Chromatogram vyšších mastných kyselín izolovaných z podkožného tuku kačice. Kyseliny: 1. kaprilová; 2. laurová; 3. myristová; 4. palmítová; 5. palmitoolejová; 6. stearová; 7. olejová; 8. linolová.

Výsledky a diskusia

Pri rozdeľovaní neesterifikovaných vyšších mastných kyselín sa zistila vysoká účinnosť polyesterových zakotvených fáz [32]. Zo skúšaných zakotvených fáz: polyetylénglykoladipát, cyklohexándimetanoljantarát, neopentylglykoljantarát, poly(oxi)propylénglykoladipát, Carbowax 20 M, butándioljantarát a polyetylénglykoljantarát sa ako najúčinnější ukázala posledná fáza, najmä pri rozdeľovaní nenasýtených mastných kyselín od nasýtených. Zakotvené fázy sa nanášali v množstve 5 %.

Chvostovanie elučných vln mastných kyselín sa najčastejšie potláča pridávaním kyseliny fosforečnej do zakotvenej fázy [27, 32] alebo pridávaním pár kyseliny mravčej do prúdu nosného plynu [30, 31]. Pre jednoduchosť sme použili prvý spôsob.

Za účelom skrátenia doby chromatografovania sme nosič impregnovali pomerne malým množstvom zakotvenej fázy. Pri ďalšom znižovaní jej obsahu (pod 5 %), ako aj kyseliny fosforečnej sa už prejavovalo zhoršovanie rozdeľovania.

Chromatogramy esenciálnych mastných kyselín izolovaných z podkožného tuku husi a kačice sú na obr. 1 a 2. Elučné vlny na chromatograme sme identifikovali analýzou modelovej zmesi čistých kyselín. Zo záznamov vidieť, že obsah nenasýtených vyšších mastných kyselín, najmä kyseliny linolovej, ktorá sa považuje za vitamín F, je v hydínovom tuku významný.

Metóda sa použila pri štúdiu vzájomného zastúpenia esenciálnych mastných kyselín v tuku hydiny a pri vypracovaní podkladov na stanovenie nutričnej hodnoty.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ БЕЗ ЭТИРИФИКАЦИИ

Я. Гривняк, В. Смирнов

Исследовательский институт агрохимической технологии,
Братислава

Кафедра химии и технологии сахаридов и пищевых продуктов Словацкого политехнического института, Братислава

Был разработан метод разделения высших жирных кислот изолированных из масла птицы. Неэтерифицированные высшие жирные кислоты хроматографируются при 210° на стеклянной колонне (2,4 м × 3 мм) заполненной Хромосорбом W (зерно 0,20—0,25 мм) с содержанием 5 % полиэтиленгликолянтарата и 1 % H₃PO₄.

Preložil M. Fedoroňko

BESTIMMUNG HÖHERER FETTSÄUREN DURCH GASCHROMATOGRAPHIE
OHNE VERESTERUNG

J. Hrivňák, V. Smirnov

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
BratislavaLehrstuhl für Chemie und Technologie von Sacchariden und Nahrungsmitteln
an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Es wurde eine Methode der Trennung von aus dem Fett von Geflügel isolierten höheren Fettsäuren ausgearbeitet. Die nichtveresterten höheren Fettsäuren werden bei 210 °C chromatographiert, u. zw. auf einer Glaskolonne (2,4 m × 3 mm), gefüllt mit Chromosorb W (Körnung 0,20 — 0,25 mm) mit einem Gehalt von 5 % Polyäthylenglykolsukzinat und 1 % H₃PO₄.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Suketaka J., Kazuo F., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **65**, 1963 (1962).
2. Corzini F., Babini B., Manfredi G., Pavlucci G., Salvioli G. P., *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.* **38**, 723 (1962).
3. Fumio K., *J. Agric. Chem. Soc. Japan* **36**, 181 (1962).
4. Arrigo L., Tiscornia E., *Ital. J. Biochem.* **12**, 339 (1963).
5. Ackman R. G., Burgher R. D., Jangaard P. M., *Can. J. Biochem. Physiol.* **41**, 1627 (1963).
6. Herb S. F., Magidman P., Barford R. A., Riemenschneider R. W., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **40**, 83 (1963).
7. Craig B. M., Tulloch A. P., Murty N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 61 (1963).
8. Jaarma M., *Acta Chem. Scand.* **18**, 300 (1964).
9. Langner H. J., *Angew. Chem.* **77**, 95 (1965).
10. Jamieson G. R., Reid E. H., *J. Chromatography* **17**, 230 (1965).
11. Stoffel W., Chu F., Ahrens E. H., *Anal. Chem.* **31**, 307 (1959).
12. Kaufmann H. P., Mankel G., *Fette Seifen Anstrichmittel* **65**, 179 (1963).
13. Ast H. J., *Anal. Chem.* **35**, 1539 (1963).
14. Stedman R. L., Miller R. L., *J. Chromatography* **11**, 409 (1963).
15. James A. T., Martin A. J. P., *Biochem. J.* **50**, 679 (1952).
16. Raupp G., *Angew. Chem.* **71**, 284 (1959).
17. Smith B., *Acta Chem. Scand.* **13**, 480 (1959).
18. Gehrke C. W., Lamkin W. M., *J. Agr. Food Chem.* **9**, 85 (1961).
19. Averill W., *J. Gas Chromatography* **1** (1), 22 (1963).
20. Böttcher C. J. F., Clemens G. F. G., Van Gent C. M., *J. Chromatography* **3**, 584 (1960).
21. Hunter J. R., Ortegren V. H., Pence J. W., *Anal. Chem.* **32**, 682 (1960).
22. Janák J., Dobiášová M., Vereš K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 1566 (1960).
23. McKinney R. W., *J. Gas Chromatography* **2**, 108 (1964).
24. Jackson R. B., *J. Chromatography* **16**, 306 (1964).
25. Vandenheuvel F. A., *Anal. Chem.* **36**, 1930 (1964).

26. Lanigan G. W., Jackson R. B., *J. Chromatography* **17**, 238 (1965).
27. Metcalfe L. D., *Nature* **188**, 142 (1960).
28. Stuve V. W., *Fette Seifen Anstrichmittel* **63**, 325 (1961).
29. Jowett P., Horrocks B. J., *Nature* **192**, 966 (1961).
30. Ackman R. G., Burgher R. B., *Anal. Chem.* **33**, 647 (1963).
31. Ackman R. G., Burgher R. B., Sipos J. C., *Nature* **200**, 777 (1963).
32. Metcalfe L. D., *J. Gas Chromatography* **1** (1), 7 (1963).
33. Averill W., *J. Gas Chromatography* **1** (1), 22 (1963).
34. Kabot F. J., Ettore L. S., *J. Gas Chromatography* **1** (10), 7 (1963).
35. Kabot F. J., Averill W., Ettore L. S., *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **41**, 131 (1964).
36. Nikelly J. G., *Anal. Chem.* **36**, 2244 (1964).
37. Byars B., Jordan G., *J. Gas Chromatography* **2**, 304 (1964).
38. Hrivňák J., Palo V., *Chem. zvesti* **18**, 294 (1964).
39. Krylova M. N., Laskovskaja I. N., *Fizikochimičeskije metody issledovanija produktov životnogo proizchoždenija*, 155. Piščepromizdat, Moskva 1961.

Do redakcie došlo 16. 7. 1966

Adresa autorov:

Ing. Ján Hrivňák, CSc., Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie.

Ing. Vladimír Smirnov, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín SVŠT, Bratislava, Jánska 1.