

Praćenje kvaliteta ulja preko promene prosečne debljine monomolekulskog sloja

Dve vrste ulja, suncokretovo i maslinovo, tretirane su kiseonikom iz vazduha na magnetnoj mešalici tokom 24 h. Nakon 0, 8, 14, 18 i 24 h tretiranja uzorcima obe vrste ulja izmerena je debljina monomolekulskog sloja i određena zavisnost prosečne dužine molekula od vremena tretiranja uzorka kiseonikom. Rezultati su pokazali da prosečna dužina molekula opada do određene granice koja se kod obe vrste ulja uspostavlja nakon 18 h i iznosi 1.2 nm kod suncokretovog i 0.7 nm kod maslinovog ulja. Uzorci su tokom ispitivanja bili podvrgnuti i merenju debljine monomolekulskog sloja pri različitim temperaturama vode na koju je uzorak nakapavan radi merenja. Rezultati su pokazali opadanje debljine sloja na višim temperaturama.

Uvod

Ulja su estri trohidroksilnog alkohola glicerola i viših masnih kiselina. Najčešće su tečnog agregatnog stanja i potiču od biljaka. Podložni su oksidaciji kiseonikom pri čemu se molekuli povezuju peroksidnim mostovima, a onda raspadaju na kiseline manje molekulske mase i akrolein koji imaju snažan i neprijatan miris (Wingrove 1981). Ovaj proces se naziva užegnuće ulja. Tako se kvalitet ulja sa vremenom menja, a pretpostavljeno je da se promena može pratiti promenom prosečne dužine molekula.

Cilj rada je da se ispituju mogućnosti za praćenje kvaliteta suncokretovog i maslinovog ulja merenjem prosečne debljine monomolekulskog sloja koji nastaje usled oksidacije ulja vazdušnim kiseonikom na magnetnoj mešalici tokom 24 h. Ova ulja imaju različiti sastav, tj. sastoje se od estara različitih kiselina (Eaton 1989): suncokretovo ulje sadrži 1% estara miristinske kiseline i 6% estara palmitinske kiseline; maslinovo ulje ne sadrži estre miristinske kiseline, a sadržaj estara palmitinske kiseline se kreće od 5 do 15 procenata.

*Danijela Živić (1981),
Kragujevac, Branka
Radičevića 20/3,
učenica 3. razreda
Prve kragujevačke
gimnazije*

*MENTOR:
prof. dr Aleksandar
Teodorović, PMF
Kragujevac*

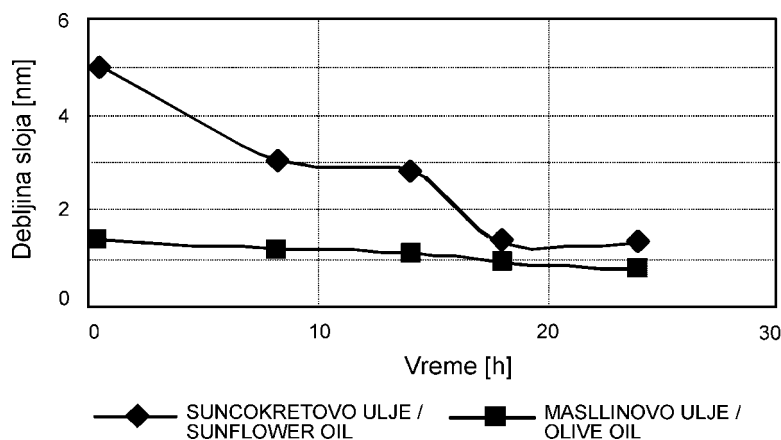
Metod

Ispitivana ulja su izlagana vazdušnom kiseoniku u trajanju od 0, 8, 14, 18 i 24 h, tako što su mešana na magnetnoj mešalici. Posle izlaganja vazduhu uzorak je rastvaran u heksanu, a zbog nedostatka ove supstance, uzorci maslinovog ulja nakon 14, 18 i 24 h tretiranja kiseonikom rastvarani su u petroletru (Lane 1984). Rastvor je pravljen na sledeći način: Prvo je 0.5 cm^3 ulja rastvarano u 20 cm^3 heksana (petroletra), a onda 0.1 cm^3 ovog rastvora razblažen je sa 20 cm^3 heksana (petroletra). Ovakav rastvor je sipan u biretu. Ispod birete postavljena je Petrijeva šolja do pola napunjena vodom, a potom je sipan kamfor koji “skakuće” na površini vode (Wingrove 1981). Kombinacijom ovih metoda, u radu je izveden precizan postupak za određivanje debljine monomolekulskog sloja. Iz birete se polako, kap po kap, u razmaku od 10 sekundi, nanosi rastvor na površinu vode pri čemu heksan (petroletar) isparava, a na površini vode ostaje ulje razliveno do monomolekulskog sloja. U trenutku kada sloj ulja prekrije površinu vode kamfor prestaje da “skakuće”. Površina vode, tj. površina mrlje ulja je poznata, kao i zapremina dodatog rastvora, odakle se određuje debljina sloja. Pretpostavljeno je da je sloj monomolekulski, a da je debljina sloja jednaka prosečnoj dužini molekula (Lane 1984).

Osim toga, navedenom metodom ispitivana je promena debljina monomolekulskog sloja u zavisnosti od temperature. Tokom ispitivanja varirana je temperatura vode u Petrijevoj šolji od 24.5 do 29, 31, 33, 35 i 38 °C.

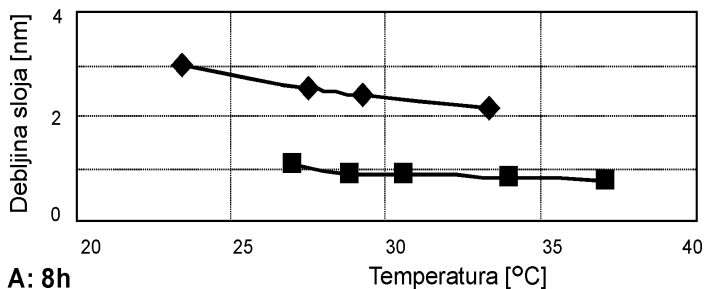
Rezultati i diskusija

Rezultati dobijeni merenjem debljine monomolekulskog sloja ulja u funkciji vremena tokom kog je ulje bilo izlagano dejstvu vazdušnog kiseonika, prikazano je na slici 1.

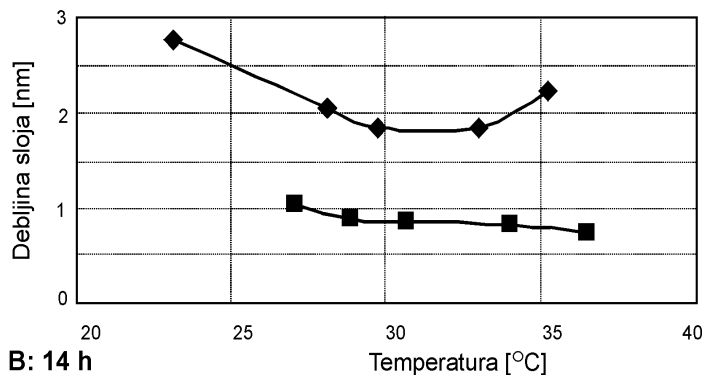


Slika 1.
Debljina sloja suncokretovog i maslinovog ulja u zavisnosti od vremena provedenog na magnetnoj mešalici pri temperaturi od 24.5°C.

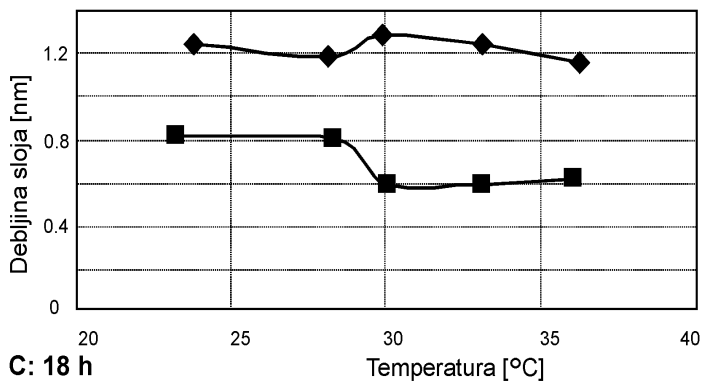
Figure 1.
Thickness of sunflower and olive oil film vs. time of



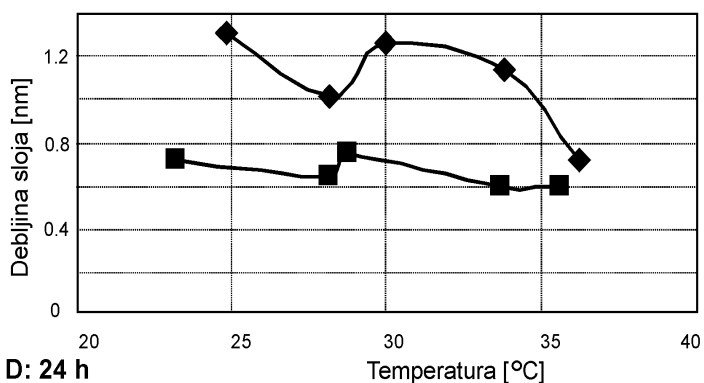
A: 8h





B: 14h



C: 18h



D: 24h

 SUNCOKRETOVO ULJE / SUNFLOWER OIL
 MASLINOVO ULJE / OLIVE OIL

Slika 2.
Temperaturna zavisnost debljine sloja suncokretovog i maslinovog ulja nakon 8, 14, 18 i 24 h provedenih na magnetnoj mešalici

Figure 2.
Temperature dependence of thickness of sunflower and olive oil after 8, 14, 18 and 24 h of stirring.

Na slici 1 se primećuje brz pad debljine monomolekuskog sloja u prvih 18 h oksidacije na magnetnoj mešalici, a onda se ona ustalila na 1.2 nm kod suncokretovog ulja i 0.7 nm kod maslinovog ulja. Razlika između ovih ulja postoji i u rasponu u kom se kreću vrednosti debljine sloja. Kod suncokretovog ulja vrednosti debljine sloja se kreću od 5.0 nm do 1.2 nm, a kod maslinovog ulja od 1.4 nm pa do 0.7 nm.

Grafikoni na slici 2 prikazuju rezultate dobijene merenjem temperaturske zavisnosti debljine sloja nakon 8, 14, 18 i 24 h provedenih na magnetnoj mešalici. Sa povećanjem temperature debljina sloja pokazuje tendenciju prvo pada, a onda i blagog uspona kod uzoraka nakon 18 i 24 časova. Kao interesantna izdvaja se situacija nakon 18 h, gde se uočava izvesna simetrija. Ona se ogleda u tome da su na temperaturi do 29°C debljine oba sloja uglavnom konstantne, a nakon toga debljina sloja maslinovog ulja opada, a suncokretovog raste, da bi potom debljina sloja suncokretovog ulja blago opadala, a maslinovog blago rasla. Dalje, svuda se primećuje da debljina sloja brže opada kod suncokretovog nego kod maslinovog ulja. Može se uočiti i svojevrsna “vremenski pomena simetrija” između uzoraka suncokretovog i maslinovog ulja. Naime, grafik suncokretovog ulja nakon 8 h ima isti oblik kao grafik maslinovog ulja nakon 14 h, a grafik suncokretovog ulja nakon 14 h ima isti oblik kao grafik maslinovog ulja nakon 18 h. Kako je ovakva analogija uočljiva i u slučaju suncokretovog ulja nakon 24 h i maslinovog ulja nakon 18 h, proizilazi da je formiranje peroksida kod maslinovog ulja sporije nego kod suncokretovog za vremensku distancu od 6 h.

Zaključak

Pokazano je da debljina monomolekuskog sloja opada u prvih 18 h tretiranja uzoraka kiseonikom iz vazduha. Reakcija koja se pri tom odvija je povezivanje molekula ulja peroksidnim vezama (Wingrove 1981).

Pad debljine monomolekuskog sloja veći je kod suncokretovog nego kod maslinovog ulja, a i debljina sloja kreće se na većim vrednostima. Ovo bi se moglo objasniti različitom strukturom ovih ulja prikazanih u tabeli 1, i van der Valsovim silama koje su izraženije između molekula suncokretovog ulja (Eaton 1989).

Reakcijom kiseonika sa uljima dolazi do raskidanja dvogubih veza viših masnih kiselina, pri čemu se na mestu raskinutih veza formiraju peroksidne veza. U trenutku kada bi sve dvogube veze bile raskinute i kiseonik ne bude imao s čime da reaguje usledio bi period mirovanja posle koga bi se nagrađeni peroksidi postepeno raspali na niže masne kiseline (Wingrove 1981). Kada bi se ovo istraživanje nastavilo u pravcu dužeg praćenja oksidacije ulja ovo bi se moglo i potvrditi (ibid.).

Proces koji dovodi do opadanja debljine monomelekulskog sloja usled povišenih temperatura vode može se objasniti na sledeći način. Zbog polarnosti molekula vode nepolarni molekuli ulja se orijentišu na površini vode tako da su lanci usmereni od površine vode. Oni se ne orijentišu normalno na ravan vode već pod nekim uglom manjim od 90° . Ovo je posledica termalnog kretanja molekula ulja (Gleston 1970). Blagi rast koji se uočava na uzorcima nakon 18 i 24 h ukazuje na građenje peroksida.

Literatura

- Eaton D.C. 1989. *Laboratory investigations in Organic Chemistry*. Mc Graw-Hill
- Gleston S. 1970. *Udžbenik fizičke hemije*. Beograd: Naučna knjiga
- Pine H.S., Hendrikson B.J., Cram J.D., Hammond S.G. 1984. *Organska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Lane C.A., Burton D.E. and Crabb C.C. 1984. Accurate molecular dimensions from stearic acid monolayers, *Journal of chemical education*, **61**: 815
- Wingrove A.S., Caret R.L. 1981. *Organic chemistry*. New York: Harper and Row

Danijela Živić

Determining the Mean Width of a Monomolecular Layer of Some Oils as a function of duration of oxidation in air

Oils are triesters derived from glycerol and carboxylic acids. During their oxidation they are changing their quality and the size of the molecules.

The aim of this paper is to measure the size of the molecules during air oxidation and find the relationship between the size of molecules and the time of stirring. The reaction monitored is the linkage of molecules of oil by peroxide bridges (Wingrove 1981). For this experiment we used two different types of oil, olive oil and sunflower oil. These oils were stirred by magnetic stirrer during 24 h. After 0, 8, 14, 18 and 24 h of stirring, the mean width of a monomolecular layer was measured. It was shown (Figure 1) that mean width of a monomolecular layer decreased during first 18 h of oxidation by the magnetic stirrer. After that, mean width of monomolecular layer is found to be constant, 1.2 nm at sunflower oil and 0.7 nm at olive oil.

The decrease of medium size of molecules of sunflower oil is greater than at olive oil. It can be explained with differences in structure of sun-

flower and olive oil and van der Waals forces which are stronger at sunflower than at olive oil (Eaton 1989).

After oxygen reacts with all the unsaturated bonds in the fatty acid residues of oil molecules, the mean width of a monomolecular layer remains constant for some time. Subsequent decomposition of peroxides may involve molecular weight acids that have strong odors (Wingrove 1981).

It was also shown that the mean size of the molecules is decreasing on higher temperatures of water, in which a solution of oil in hexane was put for measuring. Results are shown in Figure 2. The decrease of the mean size of molecules can be explained in the following way: due to the polarity of molecules of water, molecules of oil orient themselves in a way to face water phase with its polar part. The angle that the molecules form with the surface of water is lower than 90° , because of the thermal motion of oil molecules (Gleston 1970).

This method could be used to determine the resistance of oil to oxidation, which is one of the quality standards of oils.

