



基于间接固体脂肪含量（SFC）法的动态脂肪结晶

Rance Kwarmen 和 Joerg Muelle 博士
Bruker BioSpin

时域核磁共振（TD-NMR）直接法和间接法测量脂肪和脂肪成分中的固体脂肪含量（SFC）是国际标准化组织、美国油脂化学协会、国际纯理论和应用化学联合会等公认的官方标准方法。虽然测量时间仅需 6 秒，但样品制备（包括熔化脂肪或脂肪混合物、填充样品管、在熔化温度下预热、以及将脂肪样品结晶成一定多晶型加上随后在测量温度下的温度变化）需要大量时间。尤其是可可脂。当使用与可可脂类似的脂肪时，整个样品制备需要 44.5 小时。这一过程时间太长，无法决定脂肪或脂肪混合物的结晶是否符合产品的要求。在巧克力工厂，有脂肪成分的原材料运到后，必须在 2 小时内决定是否卸货。此外，必须确定脂肪在加工过程中的最终用途（填充、覆盖等）。

基于这些需求，布鲁克开发了动态脂肪结晶应用程序。通过测量固体脂肪含量，通过以时间轴模式表达脂肪结晶模式。这间接显示了 2 小时内的初始结晶、主要结晶步骤和最终固体脂肪含量。根据结晶速度和最终固体脂肪含量，工厂的质检经理可以决定所交付的脂肪是否可接受，是否收货或拒收、或者是否将脂肪或混合物用于填充或覆盖应用。将测定的脂肪结晶模式与生产中的产品结晶相关联，有助于提高产品质量。

特点和优点

- 基于结晶模式的脂肪交付及其混合物的质量控制
- 包括样品制备在内的最长 2 小时的快速动态脂肪结晶分析
- 原料质量的提高导致产品质量的提高
- 易于核磁共振非专业人员使用
- 关于场地和基础设施的最低要求
- 无需化学试剂

方法

基于脂肪中 SFC 间接测量方法进行动态结晶分析。间接是指测量液体脂肪含量（LFC），SFC 值的计算方法为 100% 减去 LFC。在经典间接测量中，在 $T_{\text{液体}}$ 的熔化温度以上对 SFC 样品进行测量，确定脂肪是 100% 的液体。然后，脂肪按照标准方法中给出的方案进行结晶，并在目标温度 T_{int} 下进行升温。液体脂肪的百分比由振幅 $A(t_{\text{int}}) / A(t_{\text{液体}})$ 之比进行计算。样品冷却时，由于玻尔兹曼效应，信号幅度增大，因此须对 T_{int} 处的幅度进行校正。为此，在两种温度下测量参考油样品。由于油在两种温度下都是 100% 液体，因此信号幅度 $A_{\text{oil}}(T_{\text{液体}}) / A_{\text{oil}}(T_{\text{内部}})$ 的比值提供了校正系数 f （符合 T_{int} ），

用于校正目标温度A下的信号幅度（符合 $T_{int.}$ ） $=A(t_{int.}) * f$ （符合 $T_{int.}$ ）。然后从 100% 中减去修正后的液体脂肪含量，得到当前的 SFC 值。标准的 AOCS SFC 方法要求在 $T_{液体}$ 和 $T_{int.}$ 处测量样品和参考油。因此，对于四个核磁共振测量、结晶和温控步骤，需要 44.5 小时。动态结晶分析的优点是在结晶过程中连续记录 SFC 值。起点是 $T_{液体}$ 。每次测量时的温度 $T_{int.}$ 既可以校准，也可以在采集期间使用专用温度计测量。将脂肪或混合物从 70°C 冷却到 19°C，每分钟连续记录 SFC 值。在开始测量之前，根据开始温度，脂肪在熔化温度以上预热 15-30 分钟。通过动态结晶分析监测到的 SFC 值，得出模拟此类工业冷却通道中连续冷却过程的结晶模式。

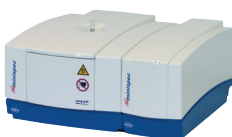
应用领域

- 可可脂、可可脂等同物的生产商
- 和使用上述脂肪和脂肪混合物的行业，如生产巧克力、巧克力棒和使用巧克力做填充物（果仁）的工厂。

玻尔兹曼效应校准

Boltzmann 效应可以通过在熔化温度（SFC 值为 0）以上的 4 个不同温度下对样品进行预热，测量核磁共振波幅并将其与 4 个温度相关联。此校准用于计算每摄氏度（°C）的校正系数。在温度 70 和 19°C 之间可以使用油样进行此类校准。在这两种情况下，校正系数都可以输入并保存在应用程序中，用于后续进一步的测量。另一种选择是，如果连接了光学温度传感器，则在动态 SFC 测量期间由软件自动测量和计算校正系数。

硬件和软件



minispec mp20 NF 系列
配备 VT 探头



用于控制探头温度的
恒温器



模块式恒温器，
使样品完全熔化



10mm 玻璃管



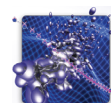
数字温度计1*（可选）



光纤温度传感器2*



用于将样品定位到核磁共
振线圈中心的垫片



已安装布鲁克 Dynamic
Center 软件

应用程序只需要使用两种类型的温度计中的一种（1* 或 2*）

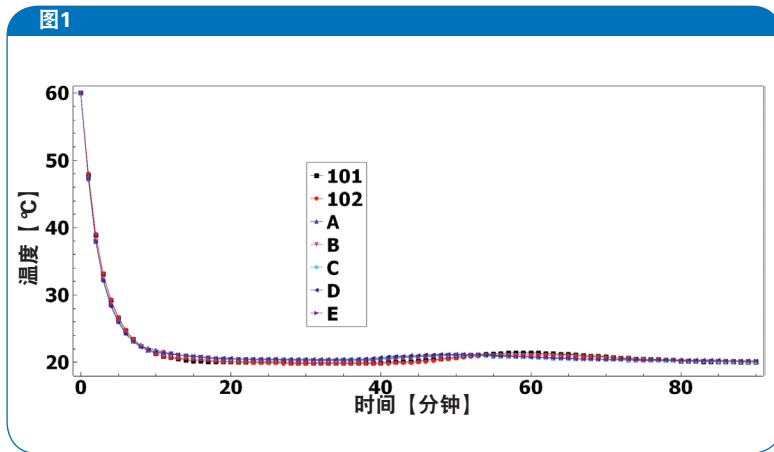
测量

测量过程可分为两个阶段：

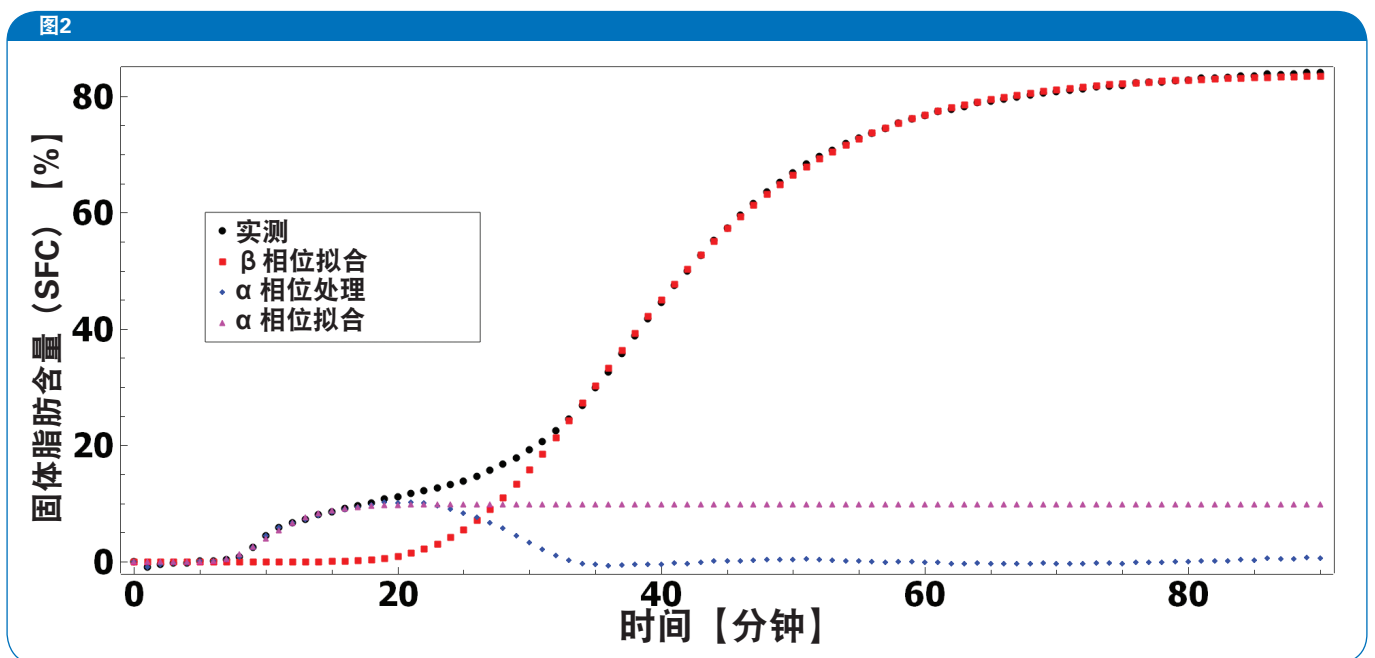
1. 样品管包括样品和预先加热的传感器块（例如 70°C）放入冷却的探针（例如 19°C）中。冷却曲线的测量方法是每分钟记录样品内部温度，持续 90-105 分钟（见图1）。由于脂肪和共混物样品的热容量几乎相同，冷却曲线可以被校准并用于每次进一步的测量。使用前一次校准数据时，测量从下面几行所述步骤 2 开始。
2. 第 2 步包括 90-105 分钟内每分钟进行 SFC 测量。这里，不带传感器的样品以与之前类似的方式放置到探头中。为防止对核磁共振测量的干扰，预先将铁磁传感器取出。

在连接光学温度传感器的情况下，这两个步骤可以同时运行。在这种情况下，不需要预先记录温度曲线，并且考虑不同样品的稍微不同的冷却行为。在常规测量各种脂肪或混合物时，强烈建议使用光学温度传感器。对于仅处理一种脂肪的设备，可以使用普通温度传感器来校准冷却曲线，并将其保存在步骤 1 中使用的文件中，以便后续进一步的测量。

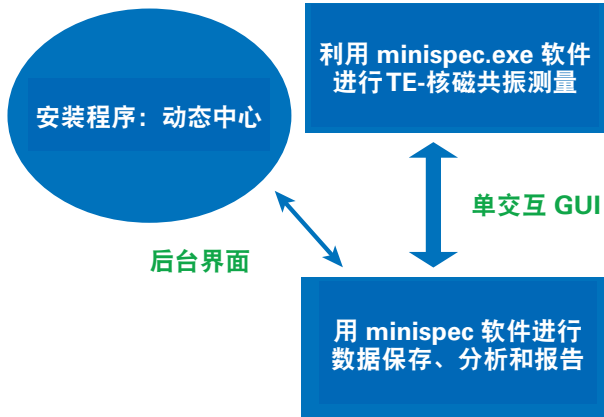
然后使用重新参数化的 Gompertz 数学模型（见图 3）分析所得结晶曲线（见图 2），解释脂肪的物理特性。动态结晶分析应用程序包全面支持对 SFC 值应用玻尔兹曼效应校正或将数据拟合到模型的过程。



各种可可脂样品在 60°C 至 19°C 范围内的冷却曲线



：动态结晶分析：60°C 至 19°C 范围内可可脂样品的固体脂肪含量与时间的关系。



结果表报告:

- 最大 SFC
- 相位感应时间
- 最大成相速率

	最大 SFC (%)	包括时间 (分钟)	最大包括 (%SFC/分钟)	SFC 偏移 (%)
α 阶段:	29.100	3.76447	1.80288	-2.060
β 相位:	79.710	14.59346	1.29113	22.870

工作流程

- 样品在标准 10mm玻璃管中制备 (详情请参见 SOP)。
- 启动用户友好的 Minispec.exe 软件, 加载动态结晶应用程序。
- 使用直观的动态结晶分析应用程序与操作者交互进行样品分析。
- 在核磁共振测量结束时, 布鲁克的动态中心软件在后台自动处理数据。
- alpha (结晶起始) 和 beta (主结晶) 阶段的参数显示在 GUI 结果框中。
- 启用 QA/QC 模式时, 如果某个参数不在作用域内, 则提示信息框会提醒操作员。限值可以根据实际经验输入, 并适应生产过程。
- 在结束实验之前, 可以根据需要对数据进行多次不同边界限制后再处理。
- 所有数据按测量的名称、日期和时间保存。