

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р. М. Маркевич, Ж. В. Бондаренко

ХИМИЯ ЖИРОВ

**Тексты лекций
для студентов специальности «Биотехнология»
специализации «Технология жиров, эфирных масел
и парфюмерно-косметических продуктов»**

Минск 2011

УДК 577.115
ББК 35.782
М25

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета.

Рецензенты:
заведующий кафедрой биохимии
Белорусского государственного университета
кандидат биологических наук, доцент *И. В. Семак*;
заведующий лабораторией химии липидов
Института биоорганической химии НАН Беларуси
доктор химических наук *М. А. Кисель*

Маркевич, Р. М.

М25 Химия жиров : тексты лекций для студентов специальности «Биотехнология» специализации «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» / Р. М. Маркевич, Ж. В. Бондаренко. – Минск : БГТУ, 2011. – 220 с.
ISBN 978-985-530-057-2.

Тексты лекций посвящены химии жиров. В первых главах рассмотрены основные структурные элементы природных жиров (жирные кислоты и спирты), их физические и химические свойства. Далее речь идет о триглицеридах как основной составляющей природных жиров, а также сопутствующих им веществах, в том числе специфических для отдельных видов жиров, и примесях жиров. Отдельная глава посвящена взаимосвязи химии и технологии переработки жиров, химическим и физико-химическим процессам, лежащим в основе технологии. Уделено внимание охране окружающей среды в масложировом производстве.

УДК 577.115
ББК 35.782

ISBN 978-985-530-057-2 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2011
© Маркевич Р. М., Бондаренко Ж. В., 2011

ВВЕДЕНИЕ

Масложировая отрасль занимается производством растительного масла, маргарина, спредов (мягких масел с комбинированным составом жировой фазы без применения саломаса), кулинарных жиров, майонезов, соусов, глицерина, пищевых поверхностно-активных веществ, туалетного и хозяйственного мыла, синтетических моющих средств и других видов продукции.

За последние годы в мире произошли серьезные изменения объемов переработки многих видов масличных культур. Если в 60-е гг. прошлого столетия ведущими культурами были подсолнечник, арахис и хлопчатник, то следующее десятилетие характеризуется резким увеличением производства пальмовых масел (пальмового, кокосового, пальмоядрового), а 80-е гг. – рапсового и соевого. Это связано с появлением пальмовых плантаций в Юго-Восточной Азии и снижением мировых цен на традиционные масла, а также с выведением в Северной Америке и Европе новых сортов рапса, дающих высококачественное масло с низким содержанием эруковой кислоты и серы. Ценность рапса заключается и в возможности использования его зеленой массы на корм скоту.

В настоящее время в мировом производстве преобладает соевое масло (около 30% общего объема), затем идет группа пальмовых масел (суммарно около 25%). Высокий объем производства сохраняют подсолнечное и рапсовое масла (около 13% каждое), далее следуют хлопковое, арахисовое и оливковое (от 7 до 3%).

Масличные семена являются не только сырьем для получения масел, но и источником ценного растительного белка. Особое место занимают соевые бобы, содержащие около 20% масла и 40% белка. Остающийся после отделения масла соевый шрот обладает высокой биологической ценностью и используется для получения кормовых и пищевых белков.

Кроме масла и белка, масличные семена и продукты их переработки содержат богатейший комплекс биологически активных соединений, в том числе и витаминной и провитаминной природы, а также фосфолипидов, углеводов и микроэлементов.

Масложировая отрасль республики представлена двумя подотраслями – маслодобывающей и маслоперерабатывающей. Предприятия маслодобывающей отрасли можно разделить на три группы:

– в первую группу входит предприятие республиканского подчинения производственной мощностью около 50 тыс. т перерабатываемых семян масличных культур в год – ОАО «Витебский МЭЗ»;

– вторую группу составляют организации, имеющие мощности по переработке маслосемян более 10 тыс. т в год – СЗАО «Гроднобиопродукт», ОАО «Рапс», КСУП «Припять» и др.;

– в третью группу включены организации, имеющие мощности по переработке маслосемян от 2 до 5 тыс. т в год – ОАО «Ганцевичский райагросервис», ОАО «Кобринский химик», ОАО «Пинский химкомбинат» и др.

Общая мощность маслодобывающих организаций составляет 145 тыс. т перерабатываемых семян в год. Основным сырьем для маслодобывающей отрасли в республике является рапс, ежегодный валовый сбор семян рапса составляет около 130 тыс. т.

Маслоперерабатывающая отрасль представлена тремя организациями республиканского подчинения – ОАО «Минский маргариновый завод» (основная продукция – маргарины, майонезы, соусы), ОАО «Гомельский жировой комбинат» (маргарин, мыло) и ОАО «Бобруйский завод растительных масел» (занимается рафинацией и розливом растительного масла).

Научно обоснованные приемы переработки масличных семян подчинены требованию максимального сохранения всех ценных компонентов от момента уборки урожая до получения растительного масла, белка и других продуктов.

В основе многообразных технологических операций по производству и переработке жирового сырья растительного и животного происхождения лежат многочисленные химические превращения основных компонентов сырья – липидов, белков и углеводов. При маслодобывании это такие процессы, как гидролиз и деструкция белков, липидов, углеводов и их комплексов; внутримолекулярные превращения компонентов сырья; конденсация углеводов с аминокислотными производными (фосфолипидами, протеинами) и др. При хранении масличного сырья приходится считаться и с биохимическими процессами, протекающими с участием соответствующих ферментов: гидролиз, окисление, брожение, гниение и т.д.

Таким образом, для успешного овладения технологией добычи и переработки жиров необходимо изучение химизма протекающих процессов.

Глава 1

ИСТОЧНИКИ, КЛАССИФИКАЦИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЛИПИДОВ В ОРГАНИЗМЕ

1.1. Состав жирового сырья

Основу химического состава всех клеток растений и животных составляют липиды, белки и углеводы.

Липиды (от греч. *lipos* – жир) представляют собой группу соединений растительного, животного или микробного происхождения, практически не растворимых в воде и хорошо растворимых в неполярных органических растворителях. Особое место среди липидов занимают сложные эфиры глицерина и жирных кислот (триацилглицерины), доля которых в составе липидов масличных культур и животных жиров часто превышает 95%. В технике липиды, выделенные различными методами, получили название сырого жира или просто жира. Жиры, добываемые из растительного сырья, называются растительными маслами.

Белками или белковыми веществами (протеинами) называются высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков α -аминокислот. Наиболее богаты растительными белками семена сои (около 42%).

Углеводы в масличных семенах представлены главным образом целлюлозой, образующей стенки растительных тканей. Основная масса целлюлозы сосредоточена в плодовых и семенных оболочках семян (до 96%). Углеводы образуют соединения с липидами и белками (гликолипиды и гликопротеиды), составляют основу пектиновых веществ, камедей, слизей.

Содержание липидов, протеина и целлюлозы в семенах важнейших масличных культур представлено в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Химический состав
семян масличных культур, %**

Культура	Липиды	Протеин	Целлюлоза
Подсолнечник	30–55	15–23	13–16
Соя	18–21	40–42	6–14
Хлопчатник	17–29	25–29	12–19

Окончание табл. 1.1

Культура	Липиды	Протеин	Целлюлоза
Рапс	38–46	23–33	8–11
Горчица	32–44	20–30	8–11
Арахис	40–61	20–37	1–5
Клещевина	52–56	19–20	20–21
Лен	40–48	20–22	4–6
Кокосовая пальма	62–74	7–8	6
Масляная пальма (пальмиста – мякоть ореха)	47–54	8–9	6–7

Масличные семена являются сырьем для промышленного получения растительных масел. Кроме триацилглицериновых жирных кислот, в состав масел входят продукты их гидролиза – ди- и моноацилглицерины и свободные жирные кислоты.

Из других липидов, содержащихся в маслах, наибольшее значение имеют фосфолипиды, воски, стерины, каротиноиды. В качестве примера в табл. 1.2 приведено распределение различных групп липидов в семенах подсолнечника.

Таблица 1.2

**Распределение липидов
в семенах подсолнечника, %**

Липиды	Ядро	Плодовая оболочка	Семенная оболочка
Триацилглицерины	96,8	32,4	30,6
Диацилглицерины	0,87	2,50	3,10
Моноацилглицерины	–	2,81	5,54
Свободные жирные кислоты	0,78	16,3	37,3
Фосфолипиды	1,12	0,01	0,02
Воски	0,43	42,10	19,20
Стерины	0,75	3,87	4,21
Каротиноиды	0,21	–	–

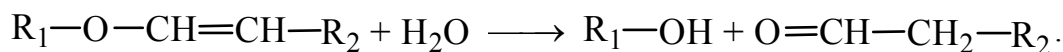
Состав липидов плодовой и семенной оболочек отличается повышенным содержанием восков, свободных жирных кислот, стеринов, т.е. веществ, которые снижают качество масла и затрудняют его рафинацию. Поэтому для получения высококачественного масла необходима хорошая очистка ядра семян от плодовой и семенной оболочек.

1.2. Классификация липидов

В зависимости от химического состава липиды можно разделить на две группы: простые и сложные. Простые липиды содержат только углерод, водород и кислород, а сложные – кроме того, азот, фосфор или серу.

К простым липидам относят прежде всего производные высших жирных кислот и спиртов. Это сложные эфиры высокомолекулярных одноатомных спиртов (воски), сложные эфиры двухатомных спиртов – диолов (диольные эфиры) и сложные эфиры трехатомного спирта глицерина (ацилглицерины, или глицериды).

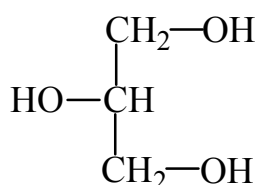
Простые липиды – соединения с простой эфирной связью. Это алкильные (церолы) и альдегидогенные (плазмалогены) липиды. Плазмалогены являются производными 1-алкеновых спиртов и в кислой среде гидролизуются с образованием альдегидов:



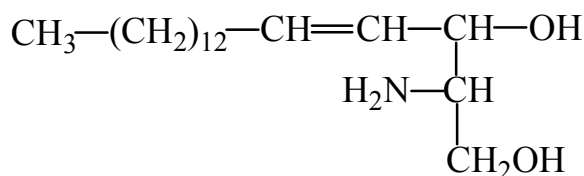
Простыми липидами считают и структурные элементы липидов – жирные кислоты и спирты.

К сложным липидам относят смешанные сложные эфиры многоатомных спиртов не только с жирными кислотами, но и фосфорной (фосфолипиды) или серной (сульфолипиды) кислотой (см. рисунок).

В зависимости от того, какой спирт является основой фосфолипидов – глицерин или сфингозин, сложные липиды можно разделить на глицеролфосфолипиды и сфингофосфолипиды:



Глицерин (1,2,3-пропантриол)



Сфингозин

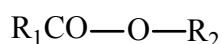
Липиды, у которых одна из спиртовых групп связана с остатком углеводов (глюкозы, галактозы и т.д.), называются гликолипидами. Если гликолипиды являются производными глицерина (глицерогликолипиды) и не содержат в молекуле атомов фосфора, серы или азота, они относятся к простым липидам.

Производные же сфингозина (сфингогликолипиды) содержат азот и по определению относятся к сложным липидам.

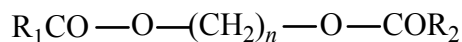
Иногда в отдельную группу липидов выделяют жирорастворимые природные вещества, имеющие структуру терпенов и стероидов. К таким веществам относятся жирорастворимые пигменты и витамины, полициклические спирты – стерины и т.д.

Простые липиды

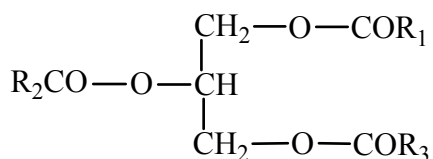
Воски



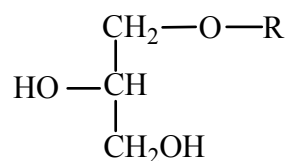
Диольные эфиры



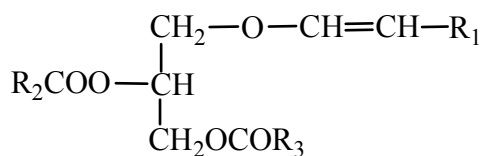
Глицериды (ацилглицерины)



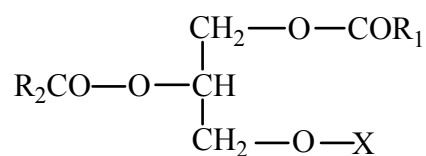
Церолы



Плазмалогены

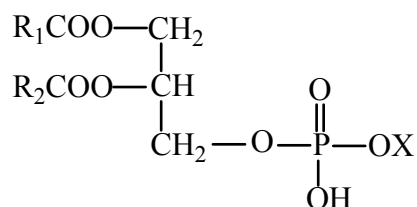


Глицерогликолипиды

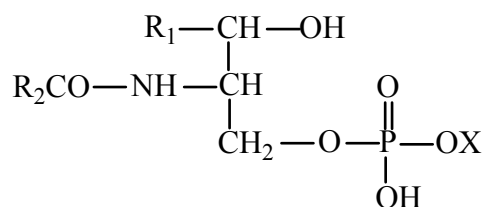


Сложные липиды

Глицерофосфолипиды

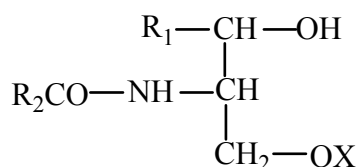


Сфингофосфолипиды



X = H или остаток спирта (аминоспирта)

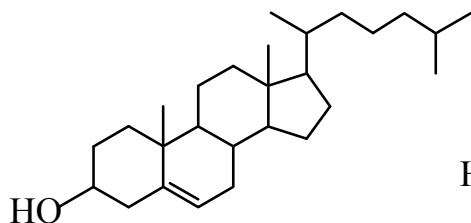
Сфингогликолипиды



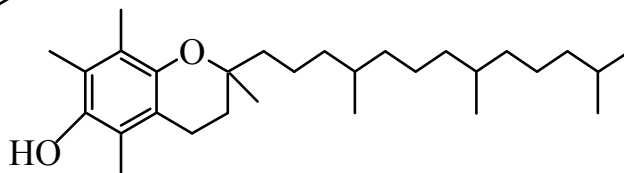
X – остаток моно- или олигосахариды

Важнейшие классы липидов

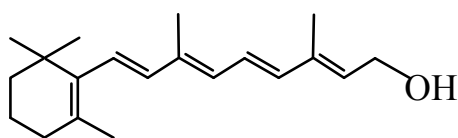
Эта группа липидов в зависимости от содержания азота, фосфора и серы также может содержать вещества, относящиеся либо к простым, либо к сложным липидам. Некоторые примеры липидов этой группы приведены ниже:



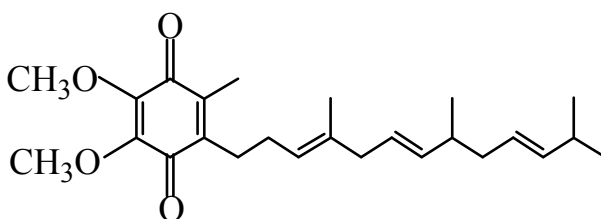
Холестерин (полициклический спирт)



α -Токоферол (витамин E)



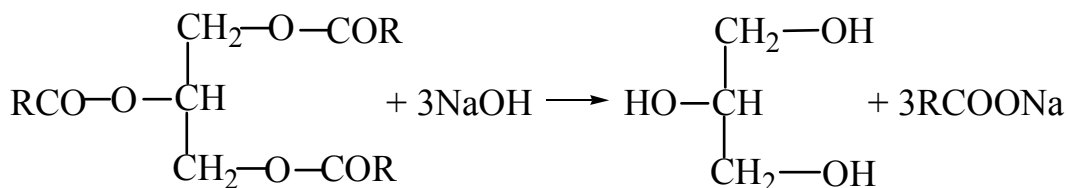
Ретинол (витамин A)



Убихинон (кофермент Q)

Широко используется и другая классификация липидов, в основу которой положено отношение липидов к действию щелочи. По этой классификации липиды делят на две большие группы: омыляемые и неомыляемые.

К омыляемым липидам относят соединения, которые под действием щелочей гидролизуются с образованием солей жирных кислот, получивших название мыла. Омыляемыми являются, например, такие простые липиды, как воски, диольные эфиры, глицериды, сложные липиды – фосфолипиды и др.:



К неомыляемым липидам относят соединения, не подвергающиеся щелочному гидролизу: спиртовые и карбонильные производные стероидов и терпенов, в том числе и многие жирорастворимые витамины и коферменты (витамины A, B₁₂, D, E, K и т.д.).

1.3. Биологическая роль липидов в организме

Липиды входят в состав тканей любого живого организма, выполняя целый ряд жизненно важных функций.

Энергетический резерв организма. Жиры, составляющие основу липидов, являются самыми высококалорийными компонентами пищи: при сгорании 1 г жира выделяется 38,9 кДж теплоты, в то время как то же количество углеводов и белка дает по 17,2 кДж. Жиры в организме играют роль резервного материала, используемого при ухудшении питания или заболеваниях. Много жира содержится в молоке животных: коровьем около 3,7%; козьем 4,8; оленьем 17; молоке морских животных (тюленей, дельфинов, китов) до 46%.

Структурный элемент тканей. Липиды в организме играют роль и структурного элемента тканей, входя в состав клеточных оболочек (мембран) и внутриклеточных образований. В состав мембран входят главным образом фосфолипиды, затем стеринны и в еще меньшей степени триглицериды.

Защитные функции. Липиды создают водоотталкивающие и термоизоляционные покровы у растений и животных, а также способствуют защите различных органов от механических повреждений. Большим термоизоляционным подкожным жировым слоем обладают морские животные, живущие в холодных водах. В составе указанных жиров преобладают низкоплавкие глицериды полиненасыщенных кислот.

Регуляторы жизнедеятельности организма. Как компоненты биологических мембран липиды оказывают влияние на проницаемость клеток, активность многих ферментов, участвуют в создании межклеточных контактов, мышечном сокращении и иммунохимических процессах.

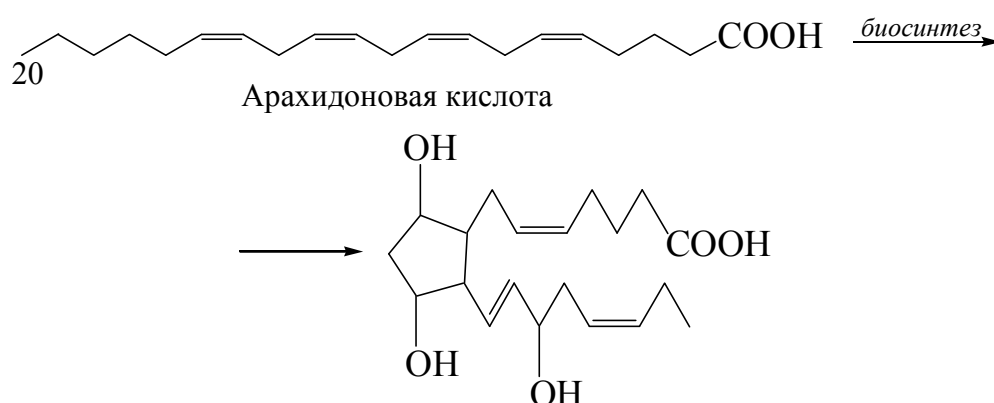
Липиды, которые являются готовыми структурными элементами тканей и превращаются в жизненно важные вещества в результате биохимических процессов, чаще всего не синтезируются организмом человека и животных, а попадают в него с пищей.

Недостаток в продуктах питания линолевой, линоленовой и арахидоновой кислот приводит к различным заболеваниям кожи, нарушениям половой деятельности, заболеваниям почек и т.д. Поэтому указанные жирные кислоты названы незаменимыми или

эссенциальными, а в последнее время эти кислоты называют витамином F. Особенно богаты эссенциальными кислотами растительные масла (подсолнечное, соевое, хлопковое) и животные жиры.

Эссенциальные жирные кислоты способствуют выведению из организма излишних количеств холестерина, активизируют ферменты пищеварительного тракта, стимулируют защитные механизмы организма, в частности повышают устойчивость к инфекционным заболеваниям и действию радиации. Если биологическую активность линолевой кислоты принять за 100, то для линоленовой и арахидоновой она составит соответственно 9 и 139.

Одной из важнейших функций незаменимых кислот является их участие в построении биологических мембран и в образовании молекул простагландинов, которые представляют собой жирные кислоты, имеющие скелет из 20 атомов углерода и содержащие циклопентановое кольцо. Известно около 20 природных простагландинов. Синтез одного из наиболее важных простагландинов представлен следующей схемой:



В малых концентрациях (около 1 мкг/г) простагландины присутствуют почти во всех органах, тканях и биологических жидкостях высших животных. Эти вещества способны вызывать сокращение гладких мышц (особенно мышц матки и яйцеводов). Кроме того, простагландины регулируют кровяное давление, влияют на железы внутренней секреции (щитовидную железу и др.), систему свертывания крови, активизируют деятельность центральной нервной системы.

Среди биологически активных липидов следует особо отметить фосфолипиды, стеринны, витамины А, D, Е, К. Растительные

масла богаты фосфолипидами, витаминами Е и К, животные жиры – стеринами, витаминами А и D (особенно жиры морских животных и рыб).

Фосфолипиды участвуют в регулировании усвоения жира организмом. Их недостаток в пище приводит к накоплению жира в печени и кровеносных сосудах.

Наибольшее значение из животных стеринов имеет холестерин. Увеличение его содержания в крови приводит к развитию атеросклероза.

Чрезвычайно разнообразно действие витаминов. Витамин А необходим для роста и размножения, способствует сопротивляемости организма инфекционным заболеваниям. Витамин D обладает антирахитическим действием, регулирует в организме необходимую концентрацию кальция и фосфора. Витамин Е предотвращает окисление липидов и предохраняет от разрушения биологические мембраны. Недостаток витамина Е в организме приводит к бесплодию, мышечной дистрофии, некрозу печени и др. Витамин К стимулирует свертывание крови.

Глава 2 ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

2.1. Общая характеристика и классификация жирных кислот

Структура углеводородных радикалов

В зависимости от природы углеводородного радикала карбоновые кислоты делят на алифатические, циклические, ароматические и др. Жирными часто называют алифатические карбоновые кислоты, многие представители которых впервые были выделены из природных жиров.

В структуре углеводородных радикалов природных жирных кислот наблюдается ряд закономерностей:

- большинство кислот одноосновны, имеют нормальное строение углеводородного радикала, четное число атомов углерода, преимущественно от 4 до 30 (наиболее распространены кислоты состава C_{12} , C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22});

- кислоты с одной двойной связью обычно имеют *цис*-конфигурацию и положение связи ($>C=C<$) примерно в середине углеродной цепи;

- в случае нескольких двойных связей в углеродной цепи (в большинстве случаев от 2 до 6) они также имеют *цис*-конфигурацию и разделены одной, реже двумя, метиленовыми группами;

- известны кислоты с сопряженными двойными связями *цис*- и *транс*-конфигурации: ($-CH=CH-CH=CH-$);

- кислоты с тройной связью встречаются редко;

- мало распространены кислоты с нечетным числом атомов углерода (в количестве $<1\%$ содержатся в молочном и животных жирах), циклические кислоты, кислоты с разветвленной цепью, кислоты с функциональными заместителями;

- в качестве заместителей, в основном в жирах, подвергшихся окислению, обнаруживаются следующие группы: окси- ($-OH$), гидроперокси ($-OOH$), оксо- ($-CO-$), эпокси- ($-CH-CH-$).

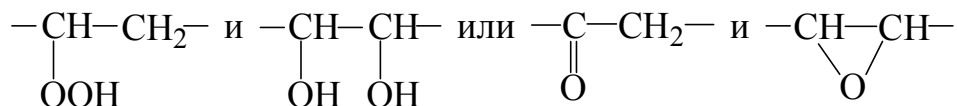


Изомерия жирных кислот

Изомеры жирных кислот могут быть структурными и пространственными.

Структурные изомеры различаются:

- строением углеродной цепи;
- расположением двойных связей;
- положением функциональных групп;
- строением функциональных групп, например:



Пространственная изомерия может быть геометрической и оптической.

Геометрические изомеры различаются положением заместителей относительно двойной связи (*цис*- и *транс*-положение).

Оптическая изомерия возможна при наличии асимметрии в молекуле, например в соединениях, содержащих четыре разных заместителя у одного атома углерода. Такая изомерия характерна для оксикислот, аминокислот и кислот с другими заместителями.

Номенклатура жирных кислот

Большинство жирных кислот получило тривиальные названия еще до установления их строения. Эти названия широко употребляются и в настоящее время.

Уксусная кислота, например, была известна (в виде водного раствора) уже в античные времена; ее получали при скисании виноградного вина, и само ее название происходит от греческого слова «*охус*», что означает «кислый». Муравьиная кислота стала известна в XVII в., когда ее обнаружили в едких выделениях рыжих муравьев.

Большинство других кислот, имеющих свои «собственные» исторически сложившиеся названия, были получены главным образом в XIX в. и названы по природному источнику, в котором они содержатся в значительных количествах или были впервые обнаружены. Например, масляная кислота есть в маслах, в том числе и в обычном сливочном масле – только не в свободном состоянии, а в виде сложного эфира с глицерином. Свободная масляная кислота, как и все карбоновые кислоты с небольшим числом атомов углерода, обладает резким запахом, когда масло портится (прогоркает), масляная и другие кислоты выделяются в свободном состоянии и придают ему неприятный запах и вкус.

Другие карбоновые кислоты встречаются в природе в составе сложных эфиров с глицерином и другими многоатомными спиртами – в виде жиров, масел, восков и редко – в свободном состоянии.

Валериановая кислота содержится в валериановом корне. В названиях трех последующих четных кислот (капроновая, каприловая и каприновая) есть общий корень (*capra* на латыни – коза), эти кислоты, действительно,

содержатся в жире козьего молока (как, впрочем, и коровьего), а в свободном состоянии «пахнут козлом». Содержание этих кислот в молочных жирах не очень велико – от 7 до 14% от суммы всех жирных кислот.

Пеларгоновая кислота содержится в летучем масле пеларгонии розовой и других растений семейства гераниевых. Лауриновая кислота (в старых книгах ее называли лавровой) содержится в больших количествах в лавровом масле (до 45%). Миристиновая кислота преобладает в масле растений семейства миристиковых, например в ароматных семенах мускатного дерева – мускатном орехе. Пальмитиновую кислоту легко выделить из пальмового масла, выжимаемого из ядер кокосового ореха (копры). Это масло почти целиком состоит из глицеридов пальмитиновой кислоты. Название стеариновой кислоты происходит от греч. *stear* – жир, сало. Вместе с пальмитиновой она относится к наиболее важным жирным кислотам и составляет главную часть большинства растительных и животных жиров. Из смеси этих кислот (стеарина) раньше изготавливали свечи.

Арахидоновая кислота встречается в масле земляного ореха – арахиса. По масштабам производства оно занимает одно из первых мест среди всех пищевых масел, но собственно арахидоновой кислоты в нем мало – всего несколько процентов. Бегеновая кислота содержится в бегеновом масле, которое выжимают из крупных, как орех, семян распространенного в Индонезии растения семейства моринговых. Практически чистую лигноцериную кислоту (в ее названии легко усмотреть латинские *lignum* – дерево, древесина и *cera* – воск) извлекают из смолы букового дерева. Раньше эту кислоту называли также карнаубовой, потому что ее довольно много в карнаубском воске, которым покрыты листья бразильской восковой пальмы.

Кислоты с числом углеродных атомов >25 встречаются в основном уже в восках, например церотиновая $C_{26}H_{52}O_2$, монтановая $C_{28}H_{56}O_2$, мелиссиновая $C_{30}H_{60}O_2$, лацериновая $C_{32}H_{64}O_2$. В их названиях тоже можно усмотреть природный источник. Так, монтановая кислота содержится в горном воске (монтан-воске); название происходит от лат. *montana* – гористые места, горные области. *Melissa* по-гречески – пчела, мед; мелиссиновая кислота была найдена в воске.

Есть тривиальные названия и у некоторых карбоновых кислот с разветвленной цепью. Примером может служить фтионовая (от греч. *phthisis* – чахотка) кислота $C_{16}H_{32}O_2$ (систематическое название – 3,13,19-триметилтрикозановая); она содержится, как и туберкулостеариновая, в оболочке туберкулезной палочки.

Исключение составляет маргариновая кислота (C_{17}). Название это происходит от греч. *margaron* – жемчуг и придумал его в начале XIX в. французский химик Мишель Эжен Шеврёль. В первые годы своей работы над жирами Шеврёль выделил из свиного сала кислоту, которую он назвал маргариновой (капельки вещества блестели, как жемчуг). К тому времени он уже успел стать известным ученым, профессором. Его авторитет в данной области был настолько велик, что в течение долгого времени не позволял сомневаться в полученных им результатах. Однако в 1857 г. немецкий химик В. Хайнц сообщил, что ему не удалось обнаружить в сале маргариновую кислоту. Он был уверен,

что не ошибся, так как незадолго до этого впервые синтезировал эту кислоту. Сам метод синтеза исключал возможность ошибки, хотя был невероятно трудоемким. Суть этого метода (разработанного в 1847 г. молодым английским химиком Эдуардом Франклендом, который работал тогда под руководством видного немецкого химика-органика Германа Кольбе) заключается в постепенном наращивании углеродной цепочки путем проведения пятистадийного синтеза, в котором ключевой является реакция $R-I + KCN \rightarrow R-CN + KI$, где R – углеводородный радикал. Повторив весь цикл превращений 15 раз и аккуратно, чтобы не сбиться, записывая номер стадии (а также извешивая массу цианистого калия), Хайнц из этанола (C₂) получил кислоту C₁₇. Через два года ее же синтезировал другой немецкий химик Ф. Крафт с помощью значительно более простой методики: он просто сумел укоротить углеродную цепочку в стеариновой кислоте C₁₈ на одно звено, синтез идет всего в четыре стадии (по этому поводу Крафт ехидно заметил, что его коллега успешно справился с задачей скорее благодаря своему упорству, чем достоинству примененного им метода синтеза).

Как бы то ни было, синтетическая маргариновая кислота отличалась от природной, выделенной из жира. Выяснилось, что Шеврёль принял за маргариновую кислоту трудноразделяемую смесь равных количеств пальмитиновой C₁₆ и стеариновой C₁₈ кислот, а по результатам химического анализа этой смеси как раз получается формула C₁₇H₃₄O₂.

Ошибались химики и с другими кислотами. Например, обнаруженная в дельфиньем жире «фоценовая кислота» (от греч. *phokaina* – один из видов дельфинов) C₅H₁₀O₂ оказалась на самом деле смесью двух кислот – масляной C₄ и капроновой C₆. В основном томе справочника Бейльштейна (литература до 1909 г.) для монтановой кислоты приведена формула C₂₉H₅₈O₂, а в 1-м дополнении (литература за 1910–1919 гг.) – правильная формула C₂₈H₅₆O₂ с четным числом атомов углерода. Но чаще всего «обманывала» химиков маргариновая кислота, так как именно ее ближайшие четные соседки – пальмитиновая и стеариновая – являются наиболее распространенными в природе высшими жирными кислотами, а их смесь (стеарин) – основной продукт омыления многих растительных и животных жиров.

После работы Шеврёля маргариновая кислота в течение 40 лет рассматривалась как одна из распространенных в природе жирных кислот. Затем, благодаря Хайнцу и Крафту, термин «маргариновая кислота» вообще исчез из химической литературы (синтетическую кислоту называли гептадециловой). В конце XIX в. ее как будто все же обнаружили в природном источнике – в масле из семян дурмана обыкновенного (*Datura stramonium*), повсеместно распространенного и очень ядовитого растения, и назвали датуровой кислотой (это название фигурировало и в справочнике Бейльштейна). В изданной в 1926 г. книге Дж. Д. Элсона «Пищевые масла и жиры» прямо сказано, что C₁₇H₃₄O₂ – единственная кислота с нечетным числом атомов углерода, присутствие которой в природных источниках было доказано с определенностью.

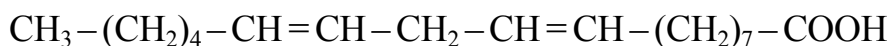
Но и это утверждение оказалось ошибочным: тщательное исследование показало, что кислоты C₁₇ в семенах дурмана нет. Так, в изданной в Лондоне

в 1948 г. фундаментальной монографии А. У. Ралстона «Жирные кислоты и их производные» объемом около 1000 страниц про маргариновую кислоту написано: «Хотя некоторые аргументы в пользу присутствия кислоты C₁₇ в маслах и жирах все еще не опровергнуты, можно без большого риска утверждать, что в природе маргариновой кислоты нет». О том же можно прочитать в монографии С. А. Иванова «Химия жиров», изданной еще в довоенные годы: «Жирные кислоты содержат четное число атомов углерода; в естественных жирах нечетное число атомов углерода не найдено... Случаи кислот с нечетным числом атомов углерода были зарегистрированы, но в настоящее время все они признаны неправильными».

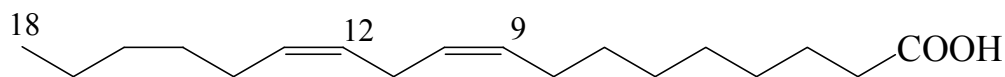
В 1947 г. группа американских химиков, собрав в парикмахерских 45 кг волос, выделила из них 240 г смеси метиловых эфиров жирных кислот, и среди них оказалось 5 г эфира маргариновой кислоты (и еще 10 г эфиров непредельных кислот C₁₇). В небольшом количестве были выделены и другие нечетные кислоты – C₇, C₉, C₁₃, C₁₅. Современные высокочувствительные хроматографические методы анализа позволили обнаружить небольшие количества маргариновой кислоты во многих природных источниках. Так, в оливковом, подсолнечном или арахисовом масле ее мало – всего 0,2% от суммы всех жирных кислот, а вот в горчичном масле уже в 10 раз больше – до 2,1%. Примерно столько же ее в говяжьем жире. В сливочном масле маргариновой кислоты чуть больше 1%. По-видимому, маргариновая кислота довольно широко распространена в природе – небольшие ее количества нашли в жире питонов и песцов, в семенах помидоров и апельсинов, в речных водорослях. По иронии природы оказалось, что в «датуровом масле», выделенном из семян дурмана, этой кислоты нет совсем.

По международной номенклатуре ИЮПАК наименование кислоты образуется из названия углеводорода с таким же числом атомов углерода, к которому прибавляется окончание «-овая». Для ненасыщенных кислот окончание углеводорода «-ан» заменяется на «-ен», указывается количество («-диеновая», «-триеновая» и т.д.), конфигурации (*цис*- или *транс*-) и местоположения двойной связи. Нумерация начинается с атома углерода карбоксильной группы.

Например, линолевая кислота, строение которой выражается формулой



или



имеет название: 9-*цис*-,12-*цис*-октадекадиеновая кислота.

В сокращенном виде структура этой кислоты представляется таким образом: $C_{18}^2\Delta 9\text{ц}12\text{ц}$, где 18 – количество атомов углерода в цепи молекулы кислоты; 2 – количество двойных связей; 9 и 12 – положения двойных связей в цепи молекулы; ц – *цис*-конфигурация; Δ – индекс двойной связи.

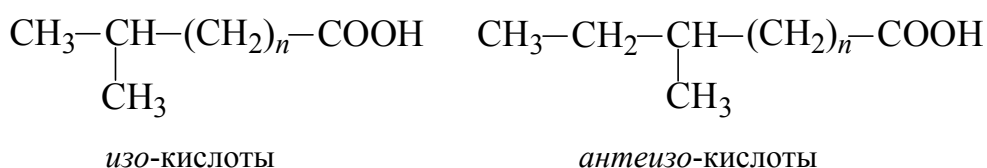
Алифатические насыщенные (предельные) кислоты

Состав насыщенных кислот выражается общей формулой $C_nH_{(2n+1)}COOH$. Первые представители этого ряда кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая) в неокисленных жирах обычно не обнаруживаются.

Характеристика основных насыщенных жирных кислот приведена в табл. 2.1.

Типичными представителями насыщенных кислот являются пальмитиновая и стеариновая, входящие в состав почти всех жиров растительного и животного происхождения. Особенно высокое содержание пальмитиновой кислоты в пальмовом (32–47%) и хлопковом (13–28%) маслах, говяжьим жире (24–29%). Содержание стеариновой кислоты в жидких жирах меньше, чем пальмитиновой, в твердых животных жирах составляет 20–30%.

Разветвленные кислоты, содержащие четное (*изо*-кислоты) или нечетное (*антеизо*-кислоты) количество атомов углерода, встречаются в незначительных количествах преимущественно в молочных и животных жирах, а также в шерстном жире (воске). Наиболее распространены кислоты следующей структуры:



где $n = 12, 14, 16$.

В сливочном масле установлено наличие разветвленных кислот не только с одной, но и с тремя или четырьмя метильными группами. Такие кислоты содержатся в очень небольшом количестве, их сложно обнаружить, поэтому длительное время считали, что из жирных кислот с разветвленной цепью только изовалерьяновая содержится в дельфиньем жире.

Таблица 2.1

Характеристика насыщенных жирных кислот

Название	Структурная формула	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С (при давлении, кПа)	Плотность, кг/м ³ (при температуре, °С)	Основные источники
Бутановая (масляная)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	88,10	-5,3	164 (101)	959,9 (20)	Молочный жир (1–4%)
Гексановая (капроновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	116,15	-3,2	206 (101)	927,4 (20)	Молочный жир (1–4%)
Октановая (каприловая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	144,21	16,5	240 (101)	910,0 (20)	Молочный жир (1–4%), пальмовые масла
Декановая (каприновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	172,26	31,6	271 (101)	838,5 (100)	Молочный жир (1–4%), пальмовые масла
Додекановая (лауриновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200,31	44,8	299 (101)	833,5 (100)	Кокосовое, пальмоядровое масло, спермацетовый жир
Тетрадекановая (миристиновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228,36	54,4	326 (101)	829,9 (100)	Многие растительные и животные жиры
Гексадекановая (пальмитиновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256,42	62,9	352 (101)	827,6 (100)	Практически все растительные и животные жиры
Октадекановая (стеариновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	285,47	70,1	376 (101)	825,6 (100)	Практически все растительные и животные жиры

Название	Структурная формула	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С (при давлении, кПа)	Плотность, кг/м ³ (при температуре, °С)	Основные источники
Эйкозановая (арахиновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	312,52	76,1	312 (13)	824,0 (100)	Арахисовое масло, растительные масла
Докозановая (бегеновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	340,57	80,0	329 (13)	822,1 (100)	Растительные масла (небольшое количество)
Тетракозановая (лигноцериновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	368,62	84,2	347 (13)	820,7 (100)	Многие жиры (небольшое количество)
Гексакозановая (церотиновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	396,68	87,8	—	819,8 (100)	Воски
Октакозановая (монтановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$	424,73	90,9	—	819,1 (100)	Воски
Триаконтинная (мелиссиновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$	452,78	93,6	—	835,9 (79)	Воски

В довольно значительных количествах жирные кислоты с разветвленной цепью атомов углерода содержатся в липидах некоторых бактерий. Ответвления в молекулах этих жирных кислот представлены одной или несколькими метильными группами либо другими алкилами.

Алифатические ненасыщенные (непредельные) кислоты

Ненасыщенные жирные кислоты наиболее широко распространены в природе. В жирах они содержатся в больших количествах, чем насыщенные (иногда до 90%). В растительных маслах чаще всего обнаруживаются ненасыщенные жирные кислоты с 18 атомами углерода, значительно реже с 22 и 16 атомами, остальные – совсем редко и в небольших количествах.

В жирах наземных животных также преобладают кислоты с 18 атомами углерода, в жирах морских животных и рыб присутствуют жирные кислоты с разным числом атомов углерода, а преобладают кислоты с количеством углеродных атомов от 16 до 24.

Как отмечалось выше, большинство ненасыщенных природных жирных кислот является *цис*-изомерами. Вместе с тем, в последнее время в природных жирах (жиры жвачных животных, птиц) установлено присутствие жирных кислот *транс*-конфигурации. Например, в жире кенгуру содержание *транс*-изомеров достигает 20%.

Более сильно ненасыщенными являются жиры морских животных и рыб: в то время как в растительных маслах и жирах наземных животных число двойных связей составляет от 1 до 4, в жирах водных обитателей обнаруживаются жирные кислоты с 5 и 6 двойными связями.

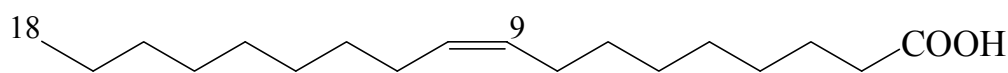
Алифатические мононенасыщенные (моноеновые) кислоты

Состав моноеновых кислот можно выразить общей формулой $C_nH_{(2n-1)}COOH$. В табл. 2.2 приведена характеристика наиболее распространенных в природных жирах кислот этой группы.

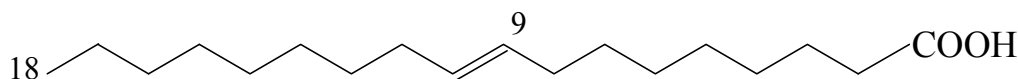
Важнейшим представителем этого ряда является олеиновая кислота, входящая в состав практически всех растительных и животных жиров. Массовая доля олеиновой кислоты в жирнокислотном составе большинства жиров составляет 5–50%, а в составе

оливкового и подобных ему жидких невысыхающих масел достигает 60% и более.

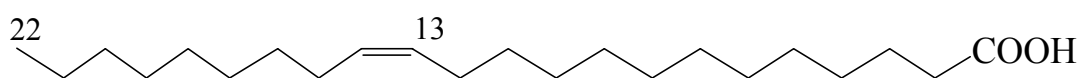
Структуры олеиновой и эруковой кислот и их геометрических *транс*-изомеров (элаидиновой и брассидиновой кислот соответственно) представлены формулами:



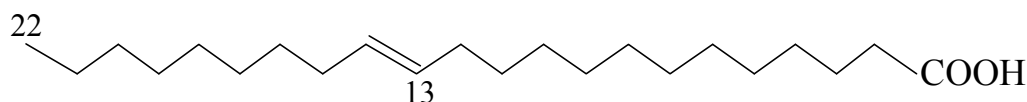
Олеиновая кислота (*цис*-9-октадеценовая)



Элаидиновая кислота (*транс*-9-октадеценовая)



Эруковая кислота (*цис*-13-докозеновая)



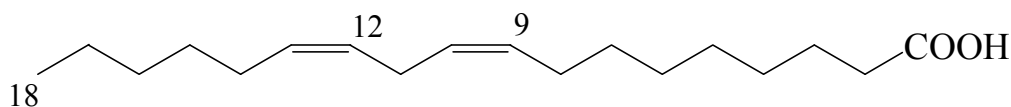
Брассидиновая кислота (*транс*-13-докозеновая)

**Алифатические
полиненасыщенные (ди- и полиеновые) кислоты**

Общая формула кислот $C_nH_{(2n+1-2x)}COOH$, где x – количество двойных связей в молекуле кислоты.

Из полиеновых кислот наиболее распространены линолевая, линоленовая и арахидоновая.

Линолевая кислота ($C_{18}^2\Delta^9\Omega^12\Omega$) представлена структурой



Содержится в большинстве растительных и животных жиров, особенно много этой кислоты (от 34 до 85%) в подсолнечном, соевом, хлопковом и кукурузном маслах.

Линоленовая кислота ($C_{18}^3\Delta^9\Omega^12\Omega^15\Omega$) имеет структуру

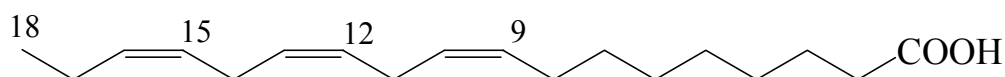


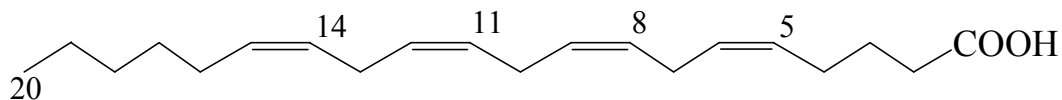
Таблица 2.2

Характеристика моновенасыщенных жирных кислот

Название	Структурная формула	Сокращенное обозначение	Температура плавления, °С	Йодное число, % йода	Основные источники
Каприноолеиновая	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{10}^1\Delta 9\text{ц}$	–	149,1	Некоторые растительные масла
Лауроолеиновая	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{12}^1\Delta 9\text{ц}$	–	128,1	
Миристоолеиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{14}^1\Delta 9\text{ц}$	–4,5	111,9	
Пальмитолеиновая (зоомариновая)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{16}^1\Delta 9\text{ц}$	0,5	99,78	Облепиховое масло (до 50%), жир рыб (15–20%), морских животных
Петрозелиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}^1\Delta 6\text{ц}$	30	89,87	Семена петрушки, кориандра (38–53%)
Олеиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}^1\Delta 9\text{ц}$	16 (13,4)	89,87	Практически все растительные и животные жиры
Элаидиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}^1\Delta 9\text{т}$	46,5	89,87	Небольшое количество в животных жирах
Вакценовая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}^1\Delta 11\text{ц}$	43,8	89,87	
Гадолеиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\text{C}_{20}^1\Delta 9\text{ц}$	24	...	Жир рыб
Эруковая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	$\text{C}_{22}^1\Delta 13\text{ц}$	34,7	74,98	Семена рапса, горчицы, сурепицы (20–53%)
Брассидиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	$\text{C}_{22}^1\Delta 13\text{т}$	61,9	74,98	Некоторые растительные масла
Нервоновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$	$\text{C}_{24}^1\Delta 15\text{ц}$	Жир рыб, мозговая ткань

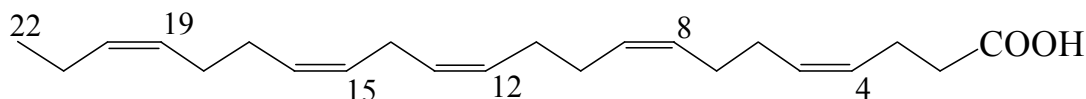
В небольших количествах она содержится во многих жидких растительных маслах, это основная кислота льняного (41–58%) и периллового (65–70%) масел. Перилловое масло получают из периллы базиликовой, в некоторых странах его используют как пищевое, а также для получения олиф, алкидных смол, лаков.

Арахидоновая кислота ($C_{20}^4\Delta^5\text{ц}8\text{ц}11\text{ц}14\text{ц}$) имеет структуру

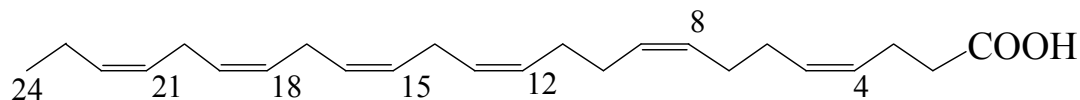


В небольших количествах присутствует в липидах мозговой ткани и крови животных, в свином и говяжьем жирах. Значительны количества (до 20%) арахидоновой кислоты в составе фосфолипидов животного происхождения. В жирах растений эта кислота не обнаружена.

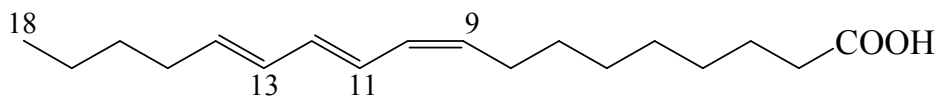
Клупанодоновая кислота ($C_{22}^5\Delta^4\text{ц}8\text{ц}12\text{ц}15\text{ц}19\text{ц}$), имеющая нижеприведенную структуру, входит в состав жиров всех морских животных и рыб.



Нижиновая кислота ($C_{24}^6\Delta^4\text{ц}8\text{ц}12\text{ц}15\text{ц}18\text{ц}21\text{ц}$) с шестью двойными связями обнаружена в жире японских сардин.



Встречаются кислоты, содержащие двойные связи и *цис*-, и *транс*-конфигурации. Например, основу тунгового масла составляет способная к полимеризации α -элеостеариновая кислота ($C_{18}^3\Delta^9\text{ц}11\text{т}13\text{т}$), имеющая структуру

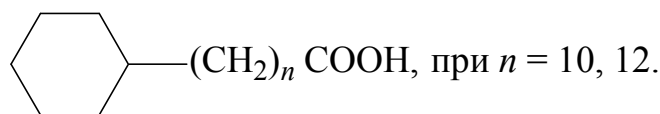


Ацетиленовые кислоты обнаружены в маслах семян мало-распространенных растений экваториального и тропического климатических поясов.

Некоторые ацетиленовые кислоты получены синтетически.

Циклические кислоты, обнаруженные в составе жиров, содержат трех-, пяти- и шестичленные циклы. В состав молоч-

ного жира и липидов некоторых микроорганизмов в небольших количествах входят производные циклогексана:



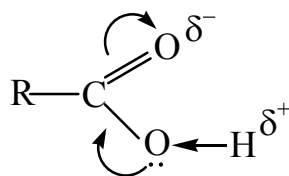
Производные циклопропана обнаружены в составе бактериальных липидов, циклопентана – в хлопковом масле.

2.2. Физические и физико-химические свойства жирных кислот

Распределение электронной плотности в молекулах жирных кислот и их пространственная конфигурация

Все свойства жирных кислот – физические, химические, биологическая активность – определяются характером распределения электронной плотности и пространственной конфигурацией карбоксильной группы и углеводородного радикала.

Распределение электронной плотности в карбоксильной группе представляется в виде формулы



Наличие частичных положительных зарядов на атомах водорода и углерода в карбоксильной группе обуславливает протекание двух типов реакций:

- реакций, связанных с кислотной диссоциацией (взаимодействие с металлами, оксидами, гидроксидами и т.д.);
- реакций нуклеофильного замещения.

В углеводородных радикалах насыщенных жирных кислот содержатся практически неполярные и химически инертные метильные и метиленовые группы, что обуславливает гидрофобные свойства углеводородного радикала.

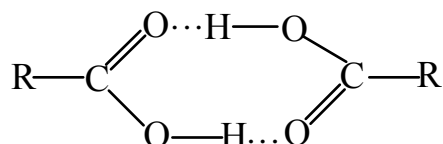
В ненасыщенных жирных кислотах химические свойства радикала определяются прежде всего наличием π -электронных облаков, выступающих по обе стороны плоскости двойной связи.

Присоединение полярных молекул по двойной связи начинается атакой электрофильной частицей электронов π -связи и протекает через образование π -комплекса.

Атомы углерода в группах ($>C=C<$) и ($>C=O$) имеют более высокую электроотрицательность по сравнению с углеродами групп ($-CH_2-$), и это обуславливает полярность метиленовых групп в α -положении к двойной связи. Химическая активность метиленовых групп высока в реакциях замещения, протекающих по радикальному механизму, что объясняется наличием сопряжения (перекрывания орбиталей электронов π -связи и неспаренного электрона) в промежуточно образующемся свободном радикале.

Любая молекула принимает такую пространственную конфигурацию, при которой достигается наименьшее взаимодействие (отталкивание) между электронными оболочками соседних атомов.

Карбоксильная группа имеет плоскую структуру, величина валентного угла ($-O-C=O$) составляет 123° , что соответствует sp^2 -гибридизации связей атома углерода. Следствием такой геометрии и распределения электронной плотности является образование прочной водородной связи между карбоксильными группами двух молекул кислоты:



Такие димерные ассоциаты молекул кислот настолько устойчивы, что сохраняются в парах кислот при их перегонке. Этим объясняются аномально высокие температуры кипения у низко- и среднемолекулярных кислот (с числом углеродных атомов от 1 до 12).

Пространственная структура углеводородных радикалов жирных кислот приведена на рис. 2.1.

В насыщенных кислотах или на насыщенных участках углеводородного радикала ненасыщенных кислот валентный угол ($>C-C-C<$) составляет 111° , а длина связи ($>C-C<$) – 0,154 нм.

Вокруг углерод-углеродной связи имеется полная свобода вращения, благодаря чему цепь молекулы может принимать

большое количество различных пространственных конфигураций. Однако в кристаллическом состоянии и при температурах, близких к температуре плавления, молекулы насыщенных жирных кислот имеют форму зигзагообразной линии с правильным чередованием изгибов (рис. 2.1, *a*).

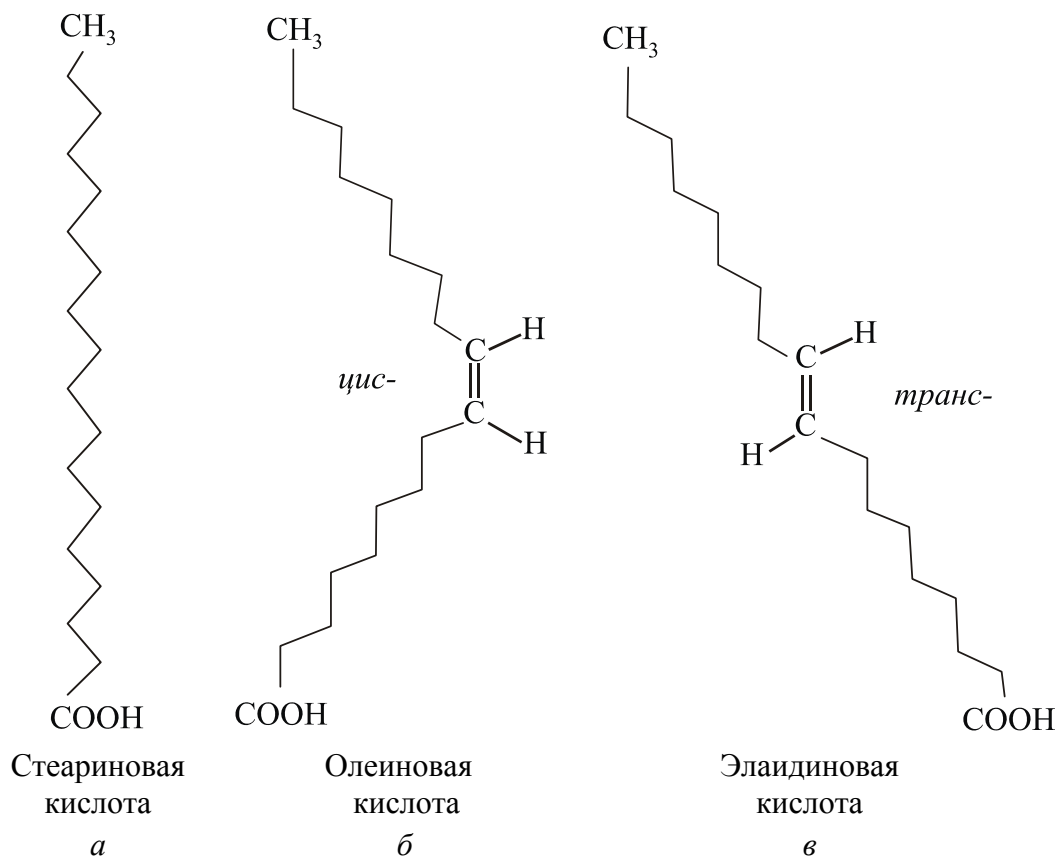


Рис. 2.1. Расположение в пространстве углеродных атомов в углеводородных радикалах жирных кислот: *a* – насыщенные кислоты; *б* – *цис*-изомеры ненасыщенных кислот; *в* – *транс*-изомеры ненасыщенных кислот

Зависимость длины молекулы насыщенной кислоты (l) от числа атомов углерода (n) выражается формулой

$$l = 0,13 (n - 1) + 0,235,$$

где 0,13 нм – доля приращения длины молекулы за счет одной метиленовой группы; 0,235 нм – доля приращения длины за счет карбоксильной и метильной групп.

Длины молекул некоторых насыщенных жирных кислот, вычисленные по этой формуле, приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Размеры молекул насыщенных жирных кислот

Кислота	Длина молекулы, нм	Площадь сечения молекулы, нм ²
Лауриновая	1,67	0,23
Миристиновая	1,93	0,23
Пальмитиновая	2,19	0,23
Стеариновая	2,46	0,24
Арахидиновая	2,71	0,24

В молекулах природных ненасыщенных жирных кислот, имеющих *цис*-конфигурацию, из-за отсутствия вращения вокруг двойной связи угол изгиба цепи составляет около 30° (рис. 2.1, б), вследствие чего длина молекулы уменьшается. Так, расстояние между концами молекулы олеиновой кислоты составляет 1,80 нм, в то время как суммарная длина двух половин молекулы, считая от середины двойной связи, составляет 2,44 нм. Для кислот, содержащих несколько метиленразделенных двойных связей, угол изгиба цепи возрастает с увеличением количества двойных связей, что приводит к уменьшению длины и увеличению площади поперечного сечения молекулы (табл. 2.4).

Пространственная форма молекул *транс*-изомеров ненасыщенных кислот практически такая же, как у насыщенных (рис. 2.1, в).

Таблица 2.4

Размеры молекул ненасыщенных жирных кислот

Кислота	Длина молекулы, нм	Площадь сечения молекулы, нм ²
Олеиновая	1,80	0,57
Линолевая	1,71	0,60
Линоленовая	1,51	0,68
Элаидиновая	2,45	0,24

Структура кристаллов жирных кислот

Молекулы насыщенных жирных кислот в кристаллах расположены параллельными слоями таким образом, что все карбоксильные группы молекул одного слоя ориентированы в одну сторону и соприкасаются с карбоксильными группами молекул другого слоя, образуя бимолекулярные слои (рис. 2.2, а). При этом карбоксильные группы соприкасающихся слоев могут взаимодействовать с образованием одной или двух водородных связей (рис. 2.2, б).

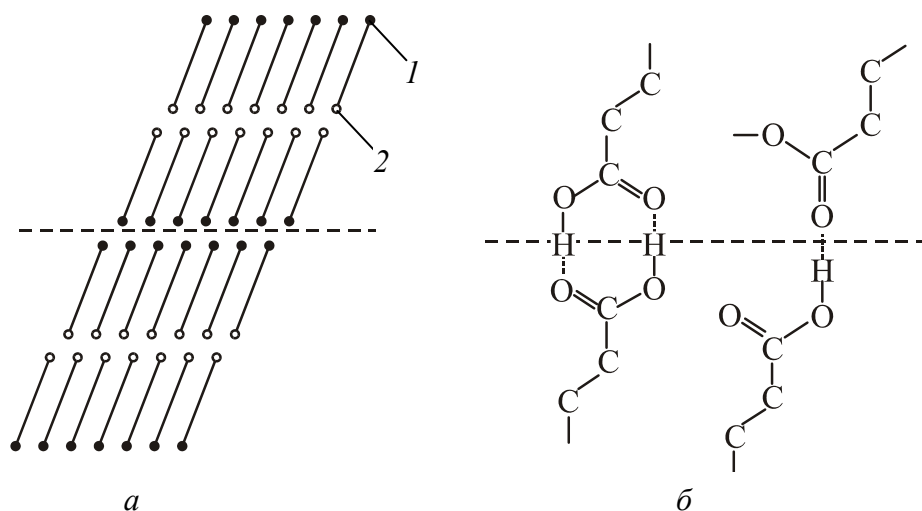


Рис. 2.2. Структура кристаллов насыщенных жирных кислот:
 1 – карбоксильные группы; 2 – метильные группы;
 пунктирная линия – плоскость, разделяющая парные слои

Расположение молекул параллельными слоями обуславливает то, что кристаллы насыщенных кислот имеют форму пластинок.

Бимолекулярные слои между собой соприкасаются метильными группами и легко скользят относительно друг друга, что придает насыщенным жирным кислотам свойства смазочных материалов.

Для жирных кислот характерно явление полиморфизма – существование нескольких кристаллических модификаций, имеющих разные температуры плавления и отличающихся только углом наклона молекул к поверхности раздела параллельных бимолекулярных слоев.

Структура мономолекулярных пленок жирных кислот на границе раздела фаз. Высокая полярность карбоксильной группы обуславливает гидрофильные свойства главным образом за счет образования водородных связей



В то же время неполярные метильные и метиленовые группы углеводородного радикала с водой не взаимодействуют, поэтому с ростом цепи кислоты резко падает ее растворимость в воде. Насыщенные кислоты с числом атомов углерода больше 10 в воде практически нерастворимы даже при повышенной температуре.

В расплавленном состоянии жирные кислоты растекаются по поверхности воды, образуя пленки мономолекулярной толщины. При этом карбоксильная, а возможно, и α -метиленовая группы погружены

в воду, а основная часть углеводородного радикала лежит на поверхности воды. Такие пленки называются расширенными (рис. 2.3, *а*).

Если на пленки оказывается давление в направлении поверхности воды, они легко сжимаются до определенного предела, после которого сопротивление сжатию резко возрастает. Такие пленки называются конденсированными.

В конденсированных пленках насыщенных кислот (рис. 2.3, *б*) молекулы плотно упаковываются, располагаясь параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности воды. Каждая молекула независимо от ее длины занимает площадь 0,23–0,24 нм².

В конденсированных пленках ненасыщенных кислот (рис. 2.3, *в*) молекулы расположены менее плотно и занимают большую площадь, поскольку изгиб молекул *цис*-ненасыщенных жирных кислот препятствует их плотной упаковке. Чем больше двойных *цис*-связей в углеводородном радикале кислоты, тем большую площадь занимает молекула на поверхности воды.

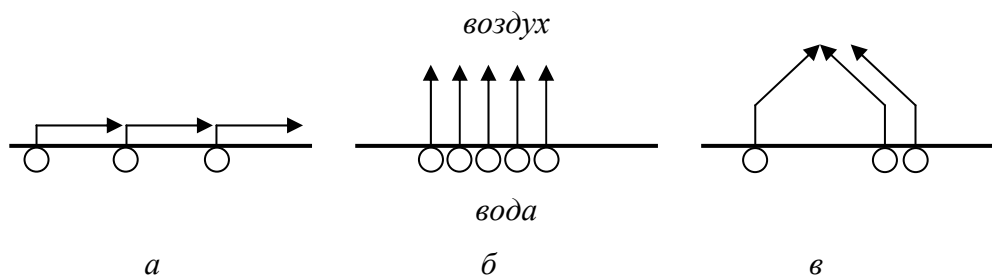


Рис. 2.3. Ориентация молекул жирных кислот в мономолекулярных пленках на границе раздела фаз вода – воздух: *а* – расширенная пленка; *б* – конденсированная пленка насыщенной кислоты; *в* – конденсированная пленка ненасыщенной кислоты

В неполярных углеводородных растворителях (бензин, петролейный эфир) молекулы кислот ориентированы радикалами в сторону растворителя (рис. 2.4).

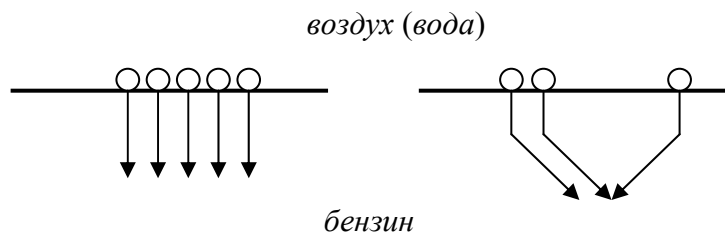


Рис. 2.4. Ориентация молекул жирных кислот в мономолекулярных пленках на границе раздела фаз бензин – воздух (вода)

Температура кипения

С увеличением молекулярной массы насыщенных жирных кислот возрастает их температура кипения (см. табл. 2.1).

Летучесть низкомолекулярных (C_4 – C_{10}) жирных кислот с водяным паром при 100°C и атмосферном давлении лежит в основе определения чисел Рейхарта – Мейсля и Поленске, используемых для характеристики жиров.

При 270°C начинается и с дальнейшим ростом температуры усиливается термическое разложение кислот, поэтому их перегонку ведут при пониженном давлении или с перегретым водяным паром.

Различия в температурах кипения изомерных, а также близких по молекулярной массе насыщенных и ненасыщенных кислот очень малы, что исключает возможность их разделения перегонкой. Например, при давлении 2 кПа температуры кипения олеиновой, элаидиновой и стеариновой кислот составляют соответственно 234 , 234 и 238°C .

Температура плавления и застывания

При температуре плавления расплав вещества находится в равновесии с твердой фазой.

Независимо от того, осуществляется ли подвод теплоты при плавлении твердого вещества или отвод теплоты при охлаждении расплава, равновесие между твердой и жидкой фазами должно наступать при одной и той же температуре, т.е. температуры плавления и застывания должны быть одинаковыми. В этом случае при застывании кислоты наблюдается замедленное выделение теплоты плавления, и переход из жидкого состояния в твердое сопровождается прекращением снижения температуры на время кристаллизации, температура застывания соответствует прямой ab , параллельной оси абсцисс (рис. 2.5).

Для жирных кислот определяемая экспериментально температура застывания (затвердевания) оказывается на 1 – 2°C ниже температуры плавления. Это объясняется нарушением термодинамического равновесия между жидкой и твердой фазами вследствие переохлаждения жирных кислот. В этом случае вследствие быстрого выделения теплоты плавления в момент застывания жирных кислот температура после плавного снижения заметно повышается до определенного максимума (точка b), а затем снова начинает падать. Этот максимум соответствует температуре застывания.

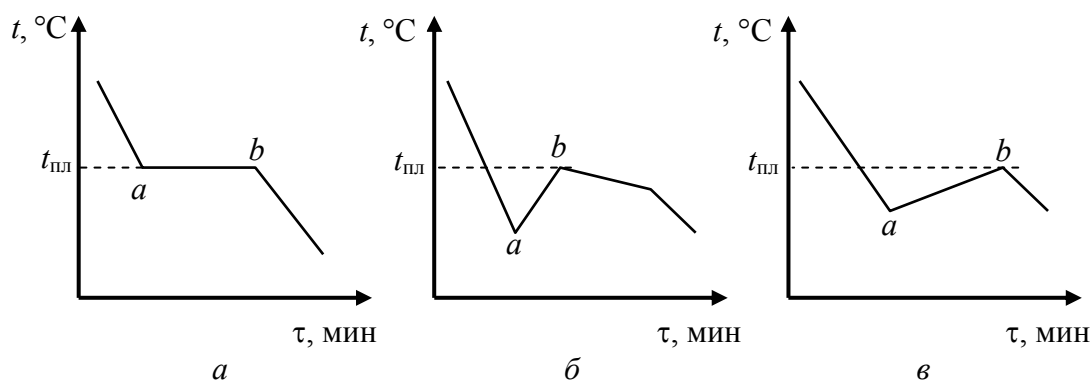


Рис. 2.5. Характер изменения температуры при застывании жирных кислот:
 а – без переохлаждения; б, в – с переохлаждением

Температуры плавления и застывания являются одними из главных характеристик индивидуальных жирных кислот. Примеси посторонних веществ часто являются причиной заметного снижения этих температур. Причина заключается в том, что различные вещества при совместном плавлении образуют эвтектическую смесь, т.е. сплав, который не разделяется при кристаллизации, имеющий температуру плавления ниже, чем у отдельно взятого вещества.

Например, сплав 47,5% стеариновой кислоты ($t_{\text{пл}} = 70,1^{\circ}\text{C}$) и 52,5% пальмитиновой кислоты ($t_{\text{пл}} = 62,9^{\circ}\text{C}$) дает эвтектическую смесь с температурой плавления $54,8^{\circ}\text{C}$.

Температура застывания жирных кислот, выделенных из исследуемого жира, называется *титром жира*. Для жиров и многих продуктов их переработки титр является важным показателем, характеризующих жирнокислотный состав. Например, превращение ненасыщенных кислот в насыщенные или *цис*-изомеров в *транс*-изомеры сопровождается значительным повышением титра жира.

Температура плавления вещества характеризует прочность его кристаллической решетки. На этот показатель оказывает влияние ряд факторов: количество атомов углерода (причем не только их общее число, но и четность или нечетность этого числа), наличие заместителей, количество, конфигурация и положение двойных связей в углеводородной цепи.

Для одноосновных жирных кислот температура плавления тем выше, чем больше в кристалле поверхность контакта углеводородных радикалов соседних молекул. Поэтому с увеличением длины молекул нормальных насыщенных жирных кислот повышается температура плавления.

Следует отметить, что для кислот с четным числом атомов углерода наблюдается более плотная упаковка молекул в кристаллах, что приводит к повышению температуры плавления по сравнению с ближайшими гомологами с нечетным числом атомов углерода. По мере увеличения молекулярной массы разница температур плавления кислот с четным и нечетным числами атомов углерода становится все меньше и меньше, а сама температура стремится к пределу (115°C) (рис. 2.6). Аналогичные зависимости имеют и температуры застывания жирных кислот.

На рис. 2.6, кроме того, приведена информация о количестве страниц в справочнике Бейльштейна, посвященных данным кислотам (кривая 1). Видно, что кислотам с четным числом атомов углерода, распространенным в природных жирах, исследователи уделяют значительно больше внимания. Наибольшее число сведений касается уксусной кислоты (известной с древних времен), а также стеариновой, пальмитиновой, лауриновой, миристиновой кислот.

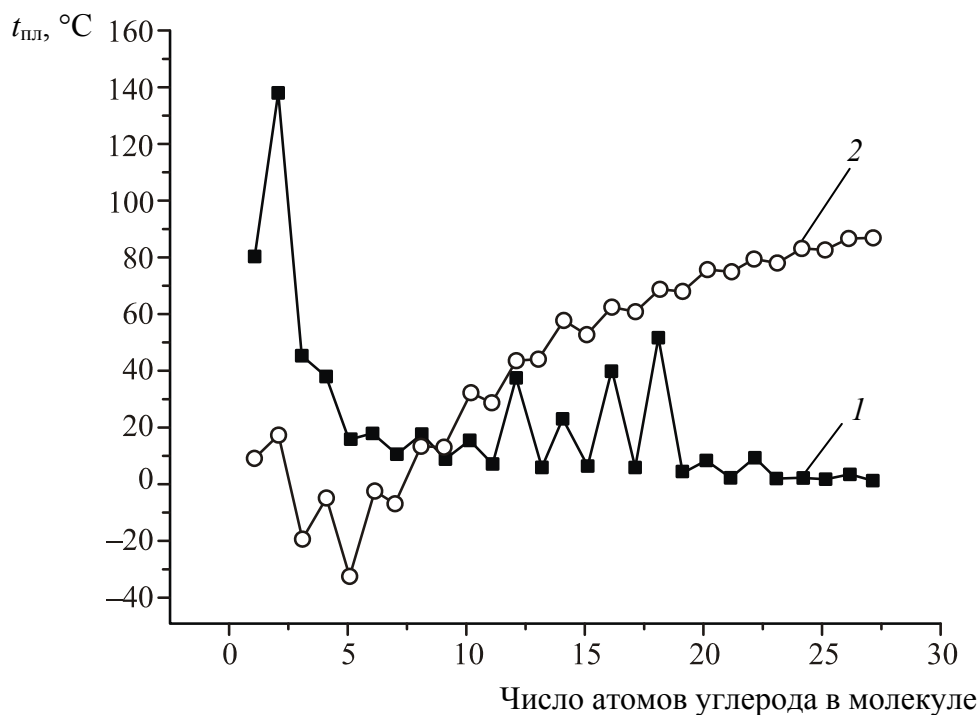


Рис. 2.6. Зависимость температуры плавления (кривая 2) от числа атомов углерода в молекулах алифатических монокарбоновых кислот

Наличие заместителей и появление двойных связей в углеводородном радикале меняет пространственную форму молекул

кислоты, уменьшает силы их притяжения в кристаллах, что приводит к снижению температур плавления и застывания. Например, наонадекановая кислота с нормальным строением углеводородного скелета имеет температуру плавления $69,4^{\circ}\text{C}$, а ее разветвленный изомер 1-метилстеариновая кислота плавится при температуре 11°C .

Температура плавления ненасыщенных кислот с изолированными двойными связями всегда ниже, чем насыщенных с тем же числом атомов углерода, и понижается с увеличением количества двойных связей. В ряду стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты температура плавления уменьшается с $70,1$ до -13°C .

Изгиб цепи молекул *цис*-изомеров мононенасыщенных кислот препятствует их плотной упаковке в кристаллах, поэтому *транс*-изомеры кислот образуют более прочные кристаллы с температурой плавления, как правило, на $24\text{--}25^{\circ}\text{C}$ выше, чем у *цис*-изомеров, что представлено на рис. 2.7.

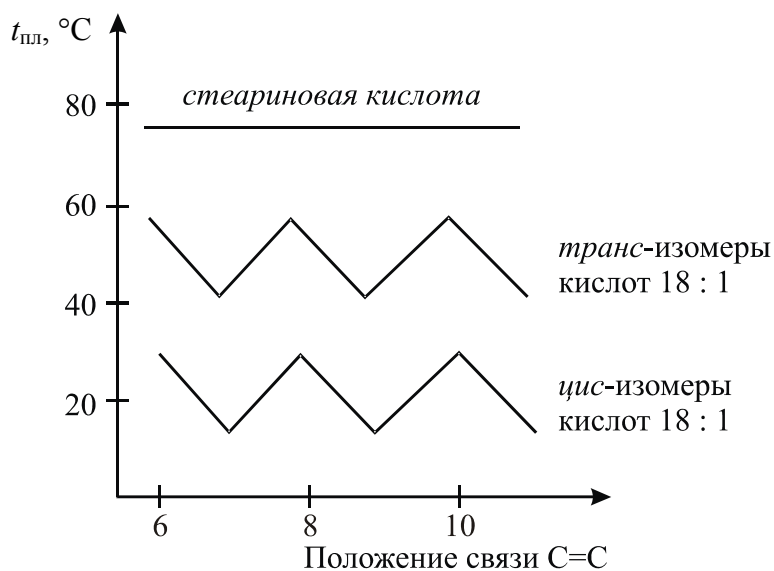


Рис. 2.7. Температуры плавления *цис*- и *транс*-изомеров мононенасыщенных жирных кислот с 18 атомами углерода

Резкое повышение температур плавления (застывания) при превращении *цис*-мононенасыщенных кислот или их глицеридов в *транс*-изомеры широко используется для качественного определения кислот и жиров. Такое превращение называют элаидиновой реакцией.

Местоположение двойной связи также оказывает влияние на температуру плавления. В ряду изомеров олеиновой кислоты при перемещении двойной связи от 6-го к 11-му атому углерода наблюдается чередование температур плавления: при положении двойной связи у четного атома углерода эти значения выше, чем в случае положения двойной связи у нечетного атома углерода (см. рис. 2.7).

У полиненасыщенных кислот с сопряженными двойными связями температура плавления всегда выше, чем у изомеров с метиленразделенными *цис*-двойными связями, что обусловлено меньшим изгибом их углеводородных радикалов.

Плотность

У насыщенных жирных кислот плотность уменьшается с увеличением длины цепи молекулы, приближаясь к плотности насыщенных углеводородов. У кислот нормального строения, начиная с пропионовой, плотность при 20°C ниже, чем у воды.

Плотности некоторых насыщенных кислот при разных температурах приведены в табл. 2.1 и 2.5, а ненасыщенных – в табл. 2.6.

Таблица 2.5

**Плотность насыщенных жирных кислот
при разных температурах**

Кислота	Плотность (кг/м ³) при температуре, °С					
	60	80	120	150	170	200
Лауриновая	861,9	847,7	819,3	798,0	783,8	762,5
Миристиновая	857,9	843,9	815,9	794,9	780,9	759,9
Пальмитиновая	—	841,4	813,8	793,1	779,3	758,6
Стеариновая	—	939,0	812,2	792,1	778,7	758,6

Таблица 2.6

**Плотность ненасыщенных жирных кислот
при разных температурах**

Кислота	Плотность, кг/м ³ (температура, °С)	Кислота	Плотность, кг/м ³ (температура, °С)
Элаидиновая	856,8 (70)	Брассидиновая	850,0 (70)
Олеиновая	890,5 (20)	Эруковая	853,2 (70)
Линолевая	903,0 (20)	Клупанодоновая	938,5 (15)
Линоленовая	914,0 (20)	Рицинолевая	949,6 (15)

С повышением температуры расплавленных кислот на 1°С их плотность уменьшается примерно на 0,7 кг/м³.

Плотность ненасыщенных жирных кислот выше, чем у насыщенных с тем же числом атомов углерода, и возрастает с увеличением количества двойных связей в молекуле.

Изомерные мононенасыщенные кислоты с различным положением двойной связи в цепи, а также *цис*- и *транс*-изомеры имеют близкие значения плотности.

Ди-, три- и полиеновые кислоты с сопряженными двойными связями имеют более высокую плотность, чем у изомеров с изолированными двойными связями.

Показатель преломления

Это важная качественная характеристика кислот. Рост длины цепи, увеличение количества двойных связей и наличие сопряжения в молекуле приводят к заметному увеличению показателя преломления (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Показатели преломления жирных кислот

Кислота	Сокращенное обозначение	Показатель преломления* при температуре, °С	
		70	20
<i>Насыщенные кислоты</i>			
Каприновая	10 : 0	1,4169	–
Лауриновая	12 : 0	1,4230	–
Миристиновая	14 : 0	1,4273	–
Пальмитиновая	16 : 0	1,4309	–
Стеариновая	18 : 0	1,4337	–
<i>Ненасыщенные кислоты</i>			
Олеиновая	18 : 1 (9ц)	1,4395	1,4585
Линолевая	18 : 2 (9ц12ц)	1,4509	1,4699
Линоленовая	18 : 3 (9ц12ц15ц)	1,4610	1,4900
<i>Ненасыщенные сопряженные кислоты</i>			
α-Элеостеариновая	18 : 3 (9ц11т13т)	1,5036	–
β-Элеостеариновая	18 : 3 (9т11т13т)	1,5022	–

* Длина волны натриевого пламени (589,3 нм).

Динамическая вязкость

С увеличением числа атомов углерода в молекулах жирных кислот их вязкость возрастает (табл. 2.8). С повышением температуры вязкость снижается, причем существует линейная зависимость между логарифмом вязкости и температурой.

Таблица 2.8

Вязкость насыщенных жирных кислот

Кислота	Вязкость при 75°C, Па·с·10 ⁴	
	кислоты	этилового эфира кислоты
Лауриновая	38,36	12,30
Миристиновая	50,60	16,43
Пальмитиновая	70,82	20,03
Стеариновая	90,44	25,90

Вязкость эфиров жирных кислот существенно ниже вязкости соответствующих кислот вследствие отсутствия у эфиров водородной связи между карбоксильными группами. По этой же причине (за счет водородной связи между гидроксильными группами) вязкости оксикислот значительно повышаются по сравнению с этими показателями для незамещенных кислот.

Ненасыщенные кислоты имеют меньшую вязкость, чем соответствующие им насыщенные с тем же числом атомов углерода. При этом увеличение числа изолированных двойных связей сопровождается соответственным понижением вязкости.

Растворимость

В воде и других растворителях растворимость жирных кислот обусловлена соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств карбоксильной группы и углеводородного радикала.

Небольшой углеводородный радикал не может воспрепятствовать диффузии молекулы кислоты в воду, поэтому муравьиная и уксусная кислоты смешиваются с водой в любых соотношениях.

С увеличением радикала увеличивается его гидрофобность, следовательно, растворимость кислот в воде уменьшается. Насыщенные жирные кислоты, начиная с кислоты с 10 атомами углерода, в воде практически не растворимы (табл. 2.9). С увеличением длины цепи молекулы падает и растворимость в воде ненасыщенных кислот.

Таблица 2.9

**Растворимость насыщенных жирных кислот
в воде, г на 100 г воды**

Кислота	Растворимость при температуре, °С		
	0	30	60
Капроновая	0,864	1,019	1,171
Каприловая	0,044	0,079	0,113
Каприновая	0,0095	0,018	0,027
Лауриновая	0,0037	0,0063	0,0087
Миристиновая	0,0013	0,0024	0,0034
Пальмитиновая	0,0005	0,0008	0,0012
Стеариновая	0,0002	0,0003	0,0005

При растворении жирных кислот в углеводородных растворителях (петролейный эфир, бензин) полярная карбоксильная группа затрудняет проникновение молекул кислоты в объем растворителя. Поэтому низкомолекулярные кислоты (муравьиная и уксусная) в петролейном эфире растворяются плохо, а кислоты с большей длиной цепи (от 3 до 8 атомов углерода) – хорошо, даже при комнатной температуре. Насыщенные кислоты с числом атомов углерода больше 10 из-за высокой температуры плавления растворяются в углеводородных растворителях только при нагревании.

Растворимость жирных кислот в некоторых органических растворителях приведена в табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Растворимость насыщенных жирных кислот
в органических растворителях, г на 100 г растворителя**

Кислота	Метанол		Этанол		Ацетон		Бензол	
	20°С	60°С	20°С	60°С	20°С	60°С	20°С	60°С
Каприновая	510	–	440	–	407	–	398	–
Лауриновая	120	–	91,2	–	60,5	–	93,6	–
Миристиновая	17,3	–	18,9	–	15,9	–	29,2	–
Пальмитиновая	3,7	–	4,93	2280	5,38	880	7,3	2170
Стеариновая	0,1	520	1,13	365	1,54	220	2,46	468

Чем ниже температура плавления жирных кислот, тем выше их растворимость в органических растворителях. По этой причине

ненасыщенные жирные кислоты имеют растворимость более высокую, чем насыщенные, и она растет с увеличением в кислотах числа изолированных двойных связей. Смеси кислот плавятся при более низких температурах, чем отдельные кислоты, поэтому повышается и растворимость смесей кислот, что затрудняет выделение в осадок индивидуальных соединений.

Для получения жирных кислот с минимальным содержанием примесей большой интерес представляет их кристаллизация при низких температурах из органических растворителей. Например, при постепенном охлаждении 10%-ного раствора смеси кислот с 18 атомами углерода в ацетоне первоначально выпадает в осадок стеариновая кислота (-20°C), затем олеиновая (-40°C) и далее линолевая. Линоленовая кислота не вымораживается из ацетона даже при -60°C .

Наличие в углеводородном радикале гидроксильных групп резко ухудшает растворимость кислот в углеводородах, но повышает растворимость в воде и особенно спиртах. Это свойство используется для отделения оксикислот от других жирных кислот.

Электролитическая диссоциация кислот

Электронодонорные углеводородные радикалы снижают степень диссоциации кислоты, с увеличением длины молекулы сила кислоты уменьшается, при числе атомов углерода в молекуле кислоты 10 и более значение pK стремится к пределу 5,0 (табл. 2.11). При удалении двойной связи к восьмому и далее атому углерода константы диссоциации становятся такими же, как и у насыщенных кислот.

Таблица 2.11

Значения pK некоторых кислот

Кислота	Значение pK
HCOOH	3,75
CH_3COOH	4,76
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4,87
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (n = от 2 до 7)	4,82–4,95
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	4,26
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,35
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,68
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,72

Резко повышают силу жирных кислот такие электроотрицательные заместители, как гидроксильная, карбонильная и карбоксильная группы. Окси-, оксо-, двух- и трехосновные кислоты всегда сильнее соответствующих им насыщенных кислот, особенно при положении заместителя вблизи карбоксильной группы (табл. 2.12).

Таблица 2.12

Значения pK некоторых многоосновных, окси- и оксокислот

Кислота	Формула	Значение pK		
		Степень диссоциации		
		1	2	3
Щавелевая	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	1,27	4,27	—
Малоновая	$\text{HOOC}-\text{CH}-\text{COOH}$	2,86	5,70	—
Янтарная	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	4,21	5,64	—
Глутароновая	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	4,34	5,27	—
Адипиновая	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	4,41	5,28	—
Пимелиновая	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	4,48	5,31	—
Азелаиновая	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	4,55	5,33	—
Винная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	2,98	4,34	—
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3,10	4,76	6,40
Гликолевая	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3,83	—	—
Молочная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3,87	—	—
Глицериновая	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	3,63	—	—
Пировиноградная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2,49	—	—
Ацетоуксусная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2,86	—	—

2.3. Химические свойства жирных кислот

Реакции, в которые вступают жирные кислоты, можно разделить на две группы: реакции с участием карбоксильной группы и реакции с участием углеводородного радикала.

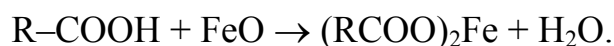
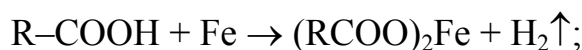
Реакции жирных кислот с участием карбоксильной группы

В свою очередь реакции с участием карбоксильной группы проходят по двум направлениям: реакции, обусловленные электролитической диссоциацией (взаимодействие с металлами и их оксидами, со щелочами, с солями) и реакции нуклеофильного замещения (этерификация, аммонолиз, переэтерификация).

Реакции, обусловленные электролитической диссоциацией

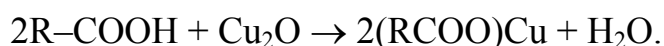
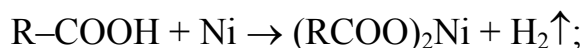
Взаимодействие с металлами и оксидами. Среди таких реакций при получении, переработке и хранении жиров практическое значение имеют реакции взаимодействия с железом, никелем и медью, а также их оксидами, причем активность металлов в соответствии с их положением в ряду активности убывает от железа к меди.

Взаимодействие с железом и оксидом железа является нежелательным процессом, поскольку вызывает коррозию оборудования:



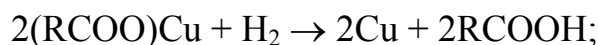
Скорость этого процесса зависит от температуры и силы кислоты. В жировом сырье наиболее сильными являются кислоты с небольшим числом атомов углерода (до 8), а также кислоты, образующиеся при деструкции и окислении жиров (акриловая, глицериновая) и применяемые в некоторых технологических процессах неорганические (серная, фосфорная) и органические (уксусная, молочная, лимонная) кислоты. В целях предотвращения коррозии оборудования, в котором жиры находятся в контакте с кислотами, его изготовливают из кислотостойкого материала.

Другим примером нежелательного взаимодействия жирных кислот с металлами и их оксидами является частичное разрушение никелевых и никель-медных катализаторов гидрогенизации жиров:

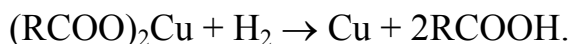


В соответствии с положением в ряду активности металлов медь не может вытеснить водород из кислот, и реакция идет в обратном направлении:

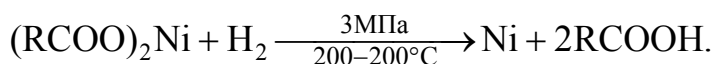
– для солей одновалентной меди:



– для солей двухвалентной меди:

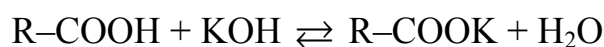


Взаимодействие жирных кислот с металлическим никелем становится обратимым при повышении давления водорода до 3 МПа:



Поэтому, чтобы снизить растворение никелевого катализатора, процесс гидрогенизации жиров проводят под высоким давлением.

Взаимодействие со щелочами (реакция нейтрализации)



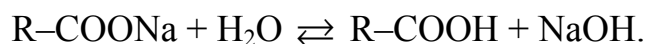
Эта реакция широко применяется для очистки жиров и масел от примеси свободных жирных кислот, а также используется при варке мыла.

В теххимическом контроле жиров и жирных кислот на реакции нейтрализации основано определение таких важных показателей природы и качества сырья и продукции, как кислотное число (КЧ) и число нейтрализации (ЧН).

Кислотное число (КЧ) – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации кислот, содержащихся в 1 г исследуемого вещества.

Стандартный метод предусматривает определение кислотного числа путем нейтрализации 1–6 г жира в 50 см³ спиртоэфирной смеси (2 объема эфира, 1 объем спирта) 0,1 н. раствором КОН.

Только при проведении нейтрализации жирных кислот в этиловом спирте либо в смеси спирта с эфиром реакция протекает количественно. Количественно нейтрализовать водным раствором щелочи свободные жирные кислоты, находящиеся в жире в виде примеси, невозможно по двум причинам: во-первых, вследствие нерастворимости в воде высших жирных кислот, во-вторых, из-за протекания обратной реакции – гидролиза мыла с образованием жирной кислоты и щелочи:



Гидролизом мыл, причиной которого является низкая степень диссоциации жирных кислот, обусловлена щелочная реакция вод-

ных растворов натриевых и калиевых мыл. Эта реакция, определяемая по окраске фенолфталеина в водном растворе при кипячении смеси воды и жира, является качественной пробой на наличие в жире натриевых и калиевых мыл.

Число нейтрализации (ЧН) – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации 1 г чистой кислоты (например, выделенной из жира), т.е. числом нейтрализации называют кислотное число чистых жирных кислот.

По числу нейтрализации можно рассчитать среднюю молекулярную массу жирных кислот $M_{\text{ср}}$:

$$M_{\text{ср}} = 56,11 \cdot 1000 / \text{ЧН},$$

где 56,11 – молекулярная масса KOH.

Взаимодействие с солями. Жирные кислоты при взаимодействии с солями вытесняют менее сильные кислоты, но сами вытесняются из солей более сильными кислотами.

При варке мыла широко используют реакцию карбонатного омыления:



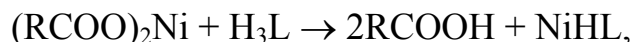
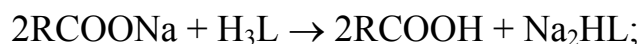
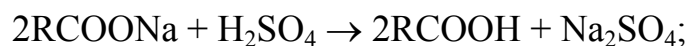
В горячий концентрированный раствор карбоната натрия осторожно подают смесь жирных кислот. Быстрая загрузка жирных кислот недопустима, поскольку выделяющийся диоксид углерода вспенивает и поднимает мыльную массу, что может привести к ее выбросу из котла.

Реакция эта обратима, и при повышении давления диоксида углерода равновесие смещается влево. С целью проведения процесса до конца варочный котел продувают сжатым воздухом для полного удаления летучего диоксида углерода.

Еще одной особенностью процесса карбонатного омыления является возможность образования кислых мыл в том случае, если добавлять не кислоту к раствору карбоната натрия, а наоборот. Избыток кислоты при этом взаимодействует с мылом с образованием липкой и вязкой массы кислых мыл:



Вытеснение жирных кислот из солей более сильными кислотами широко используется при очистке рафинированных масел от натриевых и железных мыл, а гидрированных жиров – от мыл катализаторных металлов:



где L – анион лимонной кислоты.

Поскольку лимонная кислота только на первой и второй ступенях диссоциации сильнее высших жирных кислот, 1 моль этой кислоты может реагировать только с двумя молями натриевых мыл.

Свойства солей жирных кислот

Мыла щелочных металлов и аммония растворяются в воде, причем с повышением температуры их растворимость увеличивается. Поэтому в производственной практике для очистки нейтрализованных масел от примеси мыл применяют промывку горячей (90°C) водой.

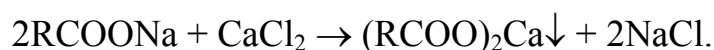
Аммонийные мыла растворяются лучше калиевых, а калиевые – лучше натриевых. Растворимость всех этих мыл убывает с ростом длины цепи молекулы. Мыла ненасыщенных кислот растворяются лучше мыл насыщенных кислот. Особенно высока растворимость в воде мыл оксикислот.

Мыла щелочных металлов и аммония образуют поверхностно-активные растворы, они имеют пониженное поверхностное натяжение, высокую смачиваемость, эмульгирующую, моющую способность, хорошо пенятся. Натриевые и калиевые мыла используют для изготовления хозяйственного, туалетного мыла и технических моющих средств.

Соли щелочно-земельных (Mg, Ca) и переходных (Fe, Co, Mn, Cu, Ni) металлов высших жирных кислот не растворимы в воде.

Кобальтовые и марганцевые мыла используют в качестве катализаторов окислительной полимеризации масел (сиккативы для производства олиф).

Кальциевые мыла можно использовать в качестве жировой добавки к кормам. Из сточных вод масложирового производства эти мыла получают с помощью реакции:



Образование в жесткой воде, содержащей ионы магния и кальция, нерастворимых магниевых и кальциевых мыл является причиной снижения моющего действия натриевого мыла.

Кальциевые мыла насыщенных жирных кислот (с 12 и более атомами углерода) представляют собой твердые бесцветные вещества. Кальциевые мыла непредельных кислот имеют мажеобразную консистенцию.

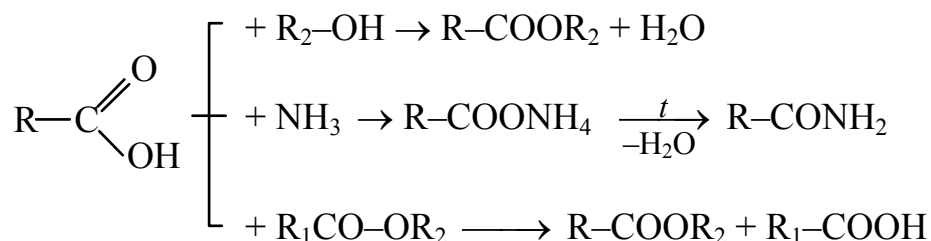
В производственных условиях необходимо учитывать, что попадание в единый канализационный сток мылосодержащих вод и солей кальция приводит к отложению нерастворимых кальциевых мыл и даже полному забиванию канализационных труб.

Кислые натриевые мыла значительно хуже средних мыл растворяются даже в горячей воде и плохо удаляются из жиров. Они устойчивы только в слабокислых средах, а в присутствии сильных кислот или оснований кислые мыла быстро разлагаются до кислот и средних мыл.

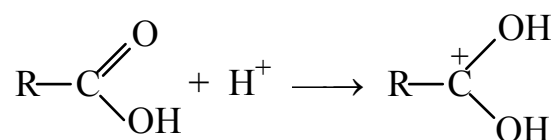
Во избежание образования кислых мыл очистку жиров от примеси свободных жирных кислот ведут при небольшом избытке щелочи.

Реакции нуклеофильного замещения в карбоксильной группе

В данных реакциях нуклеофильными агентами являются молекулы спирта (этерификация), аммиака (аммонолиз) и сложного эфира (перэтерификация):



Все эти реакции являются обратимыми и катализируются сильными кислотами. На первой стадии под действием сильных кислот образуется карбокатион:

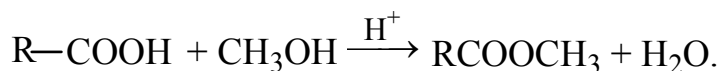


Далее карбокатион атакуется нуклеофильными агентами, эта стадия является самой медленной в ряду последовательных стадий реакции и определяет общую скорость процесса.

Скорость этерификации для насыщенных жирных кислот нормального строения резко падает при переходе от муравьиной к уксусной кислоте и далее к пропионовой. Это объясняется увеличением отталкивания возрастающих радикалов, что мешает сближению центров реакции – атома углерода карбокатиона и атома кислорода спирта с его неподеленной электронной парой, за счет которой происходит присоединение спирта с последующей миграцией протона и отщеплением воды.

Последующее увеличение радикала кислоты уже меньше влияет на скорость этерификации, которая для кислот, содержащих от 6 до 20 атомов углерода, имеет близкие значения. Наибольшие пространственные затруднения создают разветвленные радикалы.

Структура спиртов на скорость этерификации оказывает аналогичное влияние. Быстрее всего протекает реакция взаимодействия кислот с метиловым спиртом:



Получение метиловых эфиров жирных кислот используется в количественном анализе смесей кислот методом газожидкостной хроматографии.

Из-за больших размеров радикалов кислоты и спирта чрезвычайно низка скорость этерификации высших жирных кислот такими спиртами, как моно- и диацилглицерины, которые образуются при частичном гидролизе жиров. По этой причине с помощью этерификации не удастся существенно уменьшить кислотное число частично гидролизованных жиров.

Реакции жирных кислот с участием углеводородного радикала

Реакции насыщенных кислот

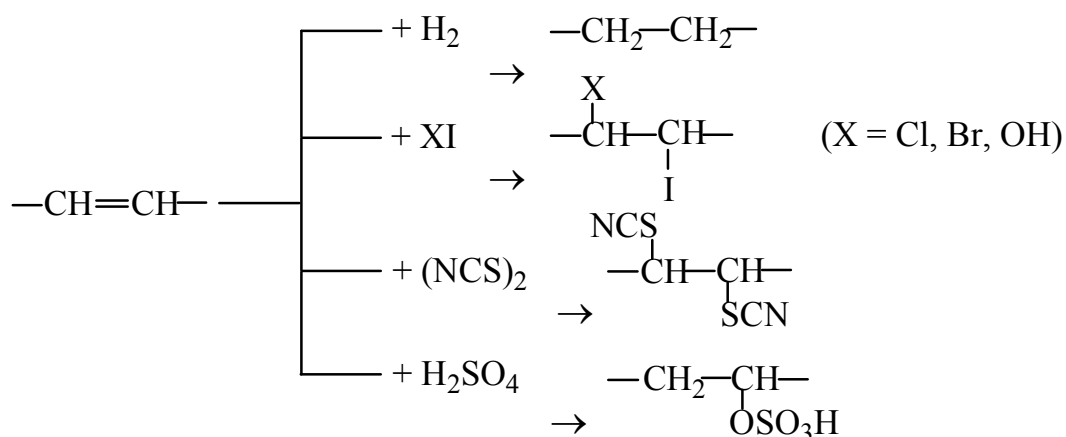
Углеводородные радикалы насыщенных жирных кислот в химическом отношении довольно инертны и по свойствам близки к насыщенным углеводородам. Для них характерны только реакции замещения с галогенами. Реакция с фтором протекает очень бурно даже при охлаждении, хлор и бром действуют энергично при комнатной температуре, реакция с йодом протекает медленно.

Из всех метиленовых групп углеводородного радикала заметной активностью обладает только метиленовая группа в α -положении к карбоксильной группе.

Реакции ненасыщенных кислот

Ненасыщенные жирные кислоты проявляют высокую реакционную способность. Наиболее характерны для них реакции с участием двойной связи (присоединение, изомеризация, окисление). Некоторые реакции (окисление) протекают с участием атома водорода метильной группы в α -положении к карбоксильной группе.

К наиболее важным реакциям присоединения по двойной связи относятся присоединение водорода (гидрогенизация), галогенов, родана, серной кислоты:



Присоединение галогенов. По каждой двойной связи присоединяется два атома галогена, поэтому по количеству присоединившегося галогена можно рассчитать количество двойных связей в молекуле. В химическом анализе жиров и жирных кислот с целью установления ненасыщенности пользуются понятием йодного числа.

Йодное число (ИЧ) – количество граммов йода, присоединившегося к 100 г исследуемого вещества или выраженное в процентах количество галогенов (пересчитанное на эквивалентное количество йода), присоединившихся к навеске исследуемого вещества.

На практике непосредственно с хлором, бромом или йодом реакции не проводят. Йод малоактивен, реакция с ним идет медленно и требует избытка реагента. Реакция с бромом и особенно хлором, наоборот, протекает слишком бурно и приводит не только к присоединению по двойной связи, но и к замещению атомов водорода галогеном.

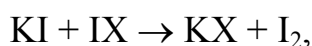
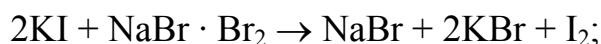
Для количественного присоединения галогенов по двойной связи используют специальные реагенты, исключая протекание реакции замещения. В табл. 2.13 приведены способы приготовления этих реагентов.

Таблица 2.13

Методы и условия приготовления реактивов, используемых для определения йодного числа

Реактив	Метод приготовления реактива	Условия приготовления
Кауфмана	$\text{Br}_2 + \text{NaBr} \rightarrow \text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$	Бром растворяют в метиловом спирте, насыщенном (120–130 г/дм ³) бромидом натрия
Гюбля	$2\text{I}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgI}_2 + 2\text{ICl}$	Растворяют 25 г I ₂ в 0,5 дм ³ этилового спирта (96%-ного), смешивают с раствором 30 г HgCl ₂ в 0,5 дм ³ спирта
Вийса	$\text{I}_2 + \text{ICl}_3 \rightarrow 3\text{ICl}$	10 г I ₂ прибавляют к раствору 9 г ICl ₃ в смеси 0,7 дм ³ CH ₃ COOH и 0,3 дм ³ CHCl ₃
Гануса	$\text{I}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{IBr}$	К раствору 13 г йода в 1 дм ³ ледяной CH ₃ COOH прибавляют 8,2 г Br ₂
Вобурна	То же	К раствору 26 г йода в 1 дм ³ ледяной CH ₃ COOH прибавляют 16,4 г Br ₂ (т.е. концентрация в 2 раза выше, чем у реактива Гануса)
Маргошеса	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HI} + \text{IOH}$	25 г I ₂ растворяют в 1 дм ³ 96%-ного этилового спирта

После проведения реакции присоединения не вступивший в реакцию избыток реактива разлагают йодидом калия:

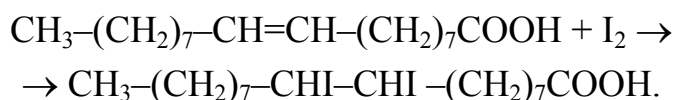


где X = Cl, Br или OH.

Количество выделившегося йода определяют титрованием раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

По расходу йода в реакции присоединения (точнее, по расходу галогенов в эквивалентном йоду количестве) определяют йодное число анализируемого соединения.

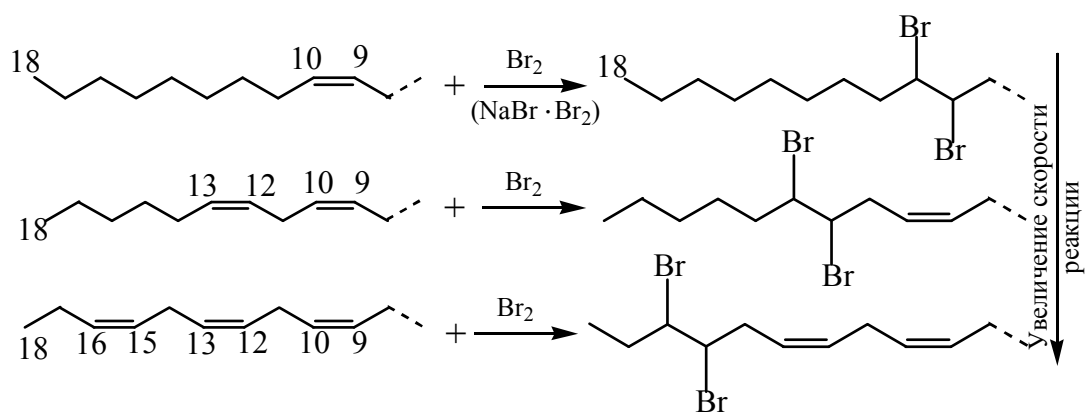
Теоретическое значение йодного числа можно рассчитать по уравнению реакции, например, для олеиновой кислоты:



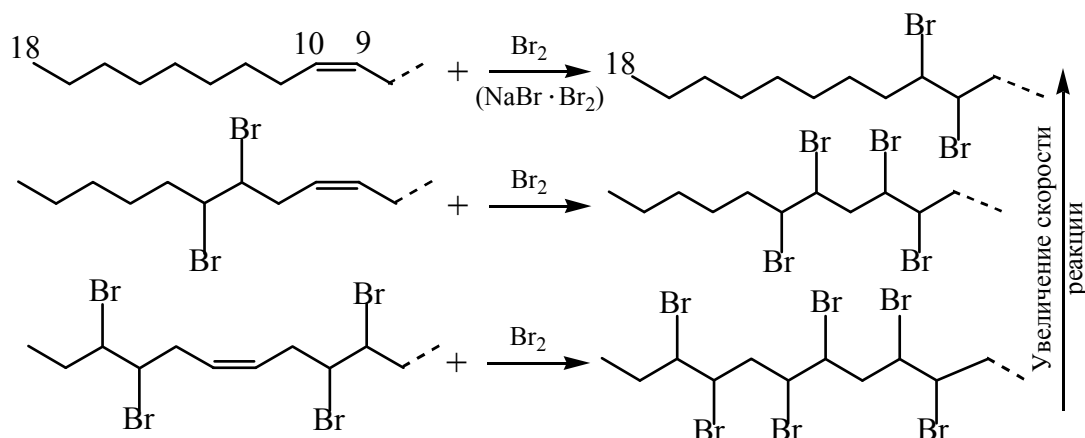
Йодное число рассчитывают: $ИЧ = 253,81 \cdot 100 / 282,45 = 89,86$, где 253,81 и 282,45 – молярные массы йода и олеиновой кислоты соответственно.

Характер присоединения галогенов к молекулам ненасыщенных жирных кислот зависит от местоположения и числа двойных связей.

Пространственно наиболее открытой и доступной для реакции является двойная связь, расположенная ближе к концу молекулы жирной кислоты. Поэтому при взаимодействии с олеиновой, линолевой и линоленовой кислотами первая молекула галогенов быстрее всего присоединяется к линоленовой кислоте, а наиболее медленно – к олеиновой:



В то же время большой объем уже присоединившихся к молекуле кислоты атомов галогенов пространственно затрудняет дальнейшее взаимодействие соседней двойной связи. Поэтому скорость полного насыщения галогенами убывает при переходе от олеиновой кислоты к линолевой и далее к линоленовой:



Размерами радикалов у олеиновой и эруковой кислот объясняется и меньшая скорость реакции присоединения галогенов к эруковой кислоте.

Наличие вблизи двойной связи электроотрицательного заместителя приводит к снижению активности двойной связи в реакции присоединения. По этой причине, чем ближе к двойной связи находится карбоксильная группа, тем ниже значение определенного йодного числа (табл. 2.14).

Таблица 2.14

Значения йодного числа изомеров олеиновой кислоты с разным положением двойной связи

Положение двойной связи	Йодное число	
	рассчитанное	определенное по методу Гюбля
2 – 3	89,96	9,04
3 – 4	89,96	16,27
4 – 5	89,96	26,96
6 – 7	89,96	89,00

При смещении двойной связи далее шестого атома углерода влияние карбоксильной группы уже не ощущается.

У непредельных жирных кислот с сопряженными двойными связями первая молекула галогена присоединяется очень быстро, последняя – чрезвычайно медленно. Поэтому при определении йодного числа по методам Кауфмана, Гюбля и Вийса в сопряженных диенах насыщается только одна связь из двух, а в сопряженных триенах – две связи из трех. Этот факт объясняется не только пространственными помехами, но и индуктивным влиянием атомов галогена в α -положении к двойной связи. В связи с этим для полного насыщения сопряженных кислот галогенами необходимо проводить реакцию с более активными реагентами (Br_2 , IOH , ClOH) или в условиях, повышающих их активность (применение специальных растворителей, повышение температуры, концентрации реагентов).

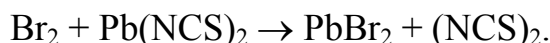
Для определения истинного йодного числа, показывающего общую ненасыщенность органических соединений (жирных кислот, жиров), применяют концентрированный раствор бромида йода в ледяной уксусной кислоте (метод Вобурна).

Таким образом, заниженные показатели йодного числа, полученные при определении по методу Кауфмана и Гюбля, по сравнению с показателями, установленными по методу Вобурна, по-

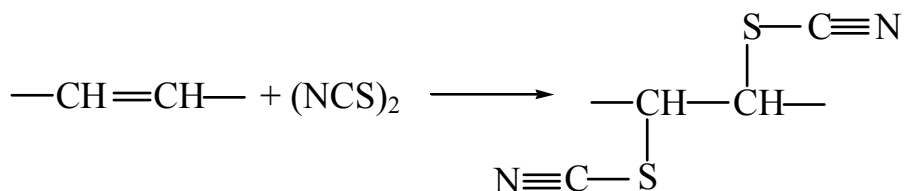
звоняют сделать вывод о наличии сопряжения двойных связей или о близком расположении двойных связей к карбоксильной группе (α -, β - или γ -положение).

Однако наиболее важные данные о составе ненасыщенных кислот дает сопоставление йодного и роданового чисел.

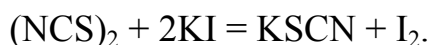
Присоединение родана. В практике химического анализа родан получают, действуя бромом на избыток роданистого свинца в смеси органических растворителей (уксусная кислота, уксусный ангидрид, четыреххлористый углерод):



Нерастворимые в органических растворителях соли свинца отфильтровывают, а раствор родана используют для определения роданового числа:



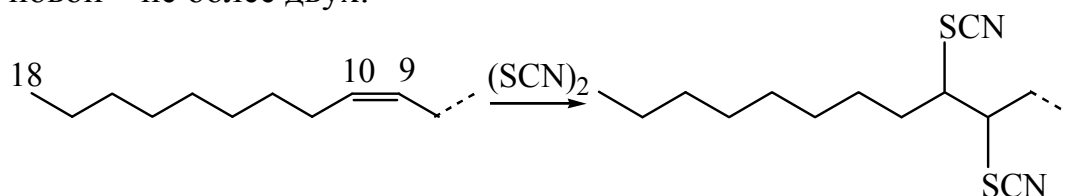
Родан для реакции берут в известном, но избыточном количестве. По окончании реакции избыток родана разлагают йодидом калия:

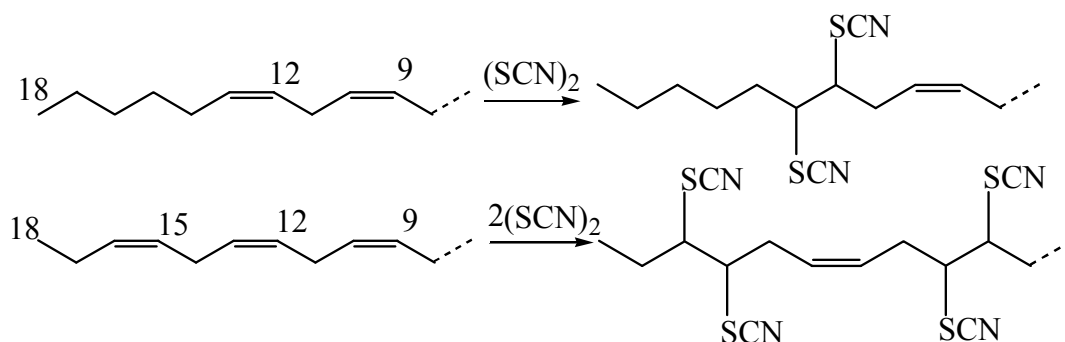


Определяя количество йода, эквивалентное количеству родана, присоединившемуся к непредельным соединениям, рассчитывают их родановое число.

Родановое число (РЧ) – условная величина, представляющая собой число граммов йода, эквивалентное количеству родана, присоединяющегося к 100 г исследуемого вещества. Так же, как и йодное, родановое число выражают в процентах.

В отличие от реакции с галогенами большой объем радикалов —SCN исключает возможность присоединения родана к соседним и метиленразделенным двойным связям. Поэтому к линолевой кислоте присоединяется только одна молекула родана, а к линоленовой – не более двух:





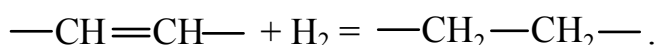
В табл. 2.15 приведены экспериментально определенные йодные и родановые числа кислот, содержащих 18 атомов углерода, — олеиновой, линолевой и линоленовой.

Таблица 2.15

Значения йодного и роданового чисел ненасыщенных жирных кислот

Кислота	Йодное число, % йода	Родановое число, % йода
Олеиновая	89,9	89,3
Линолевая	181,0	96,7
Линоленовая	273,5	167,1

Присоединение водорода. Процесс гидрогенизации в масло-жировой промышленности применяется для получения полностью или частично гидрированных жиров и жирных кислот (саломасов), которые используются для производства маргарина, кулинарных жиров, а также для мыловарения, выработки стеарина и других целей:

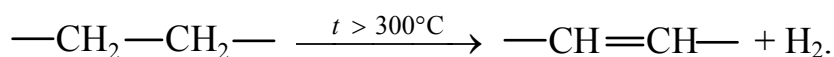


Присоединение водорода идет в присутствии никелевых и никель-медных катализаторов. Реагирующая смесь представляет собой гетерогенную систему, включающую три фазы: газовую (водород), жидкую (жирные кислоты) и твердую (катализатор). Поскольку реакция идет на поверхности катализатора, скорость гидрогенизации возрастает с увеличением количества и главным образом площади поверхности катализатора. Поэтому используют катализаторы в виде тонкодисперсных порошков с высокой удельной поверхностью.

Реакция гидрогенизации сопровождается уменьшением объема реакционной смеси (из-за поглощения водорода), поэтому с повы-

шением давления скорость реакции увеличивается. Кроме того, как отмечалось выше, при повышенном давлении исключается растворение никелевого катализатора жирными кислотами.

Оптимальная температура гидрогенизации жирных кислот на никелевых катализаторах около 200°C. При температурах выше 300°C реакция становится обратимой и преобладает обратный процесс дегидрогенизации кислот с отщеплением молекулы водорода и образованием ненасыщенных соединений:



Количество присоединившегося водорода так же, как и присоединение галогенов и родана, характеризует степень ненасыщенности соединений.

Водородное число (ВЧ) – объем водорода (см³) при температуре 0°C и атмосферном давлении, расходуемый на полную гидрогенизацию 1 г исследуемого вещества.

Между водородным и йодным числами существует связь:

$$\text{ВЧ} = \text{ИЧ} / 100 \cdot 1 / 127 \cdot 11\,200 = \text{ИЧ} / 1,135,$$

где 1 / 127 – отношение атомных масс водорода и йода; 11 200 – объем 1 г водорода (см³) при нормальных условиях.

Удельный расход водорода (см³/г или м³/т) на гидрогенизацию ненасыщенных кислот может быть найден по формуле

$$Q = (\text{ИЧ}_0 - \text{ИЧ}_1) / 1,135,$$

где ИЧ₀ – начальное йодное число гидрируемых кислот; ИЧ₁ – конечное йодное число.

В производственных условиях в силу разных причин расход водорода оказывается на 10–20% больше.

Присоединение водорода по двойным связям во многом подчиняется тем же закономерностям, что и присоединение галогенов:

– с увеличением углеводородных радикалов, связанных с двойной связью, скорость реакции уменьшается из-за пространственных затруднений, т.е. в ряду мононенасыщенных кислот скорость тем меньше, чем больше молекулярная масса, а скорость гидрогенизации *цис*-ненасыщенных кислот выше, чем их *транс*-изомеров;

– увеличение полярности двойной связи приводит к снижению ее активности в реакциях присоединения, например, при

смещении двойной связи к карбоксильной группе скорость гидрогенизации кислот уменьшается (сильно полярная углерод-кислородная двойная связь в условиях гидрогенизации непредельных кислот водород не присоединяет, ее насыщение становится возможным только при очень высоких давлениях – 20–30 МПа);

– у кислот с несколькими двойными связями наиболее быстро присоединяют водород изомеры с сопряженными связями, кислоты с изолированными связями насыщаются медленнее;

– как и в случае присоединения галогенов, скорость присоединения водорода к одной из нескольких двойных связей тем выше, чем больше степень ненасыщенности кислоты, однако скорость полного насыщения непредельных кислот с увеличением количества двойных связей убывает.

Отличительной особенностью процесса гидрогенизации кислот с несколькими двойными связями является его *селективность*, т.е. протекание только по одному из возможных направлений. Это имеет важное практическое значение. Большинство промышленно гидрируемых кислот (кислоты подсолнечного, хлопкового, соевого, новых высокоолеиновых сортов рапсового масла) представляют собой смеси линолевой и олеиновой кислот. При гидрогенизации линолевой кислоты из двух двойных связей в реакции участвует только одна. Если для процесса указывается селективность 96%, это значит, что в данных условиях (температура, давление, катализатор) к тому моменту, когда содержание линолевой кислоты становится равным нулю, 96% этой кислоты превращается в олеиновую (или ее изомеры) и только 4% олеиновой кислоты (исходной или образовавшейся из линолевой) – в стеариновую.

Гидрогенизация линоленовой кислоты также специфична, т.е. присоединение водорода идет только по одной из трех связей, а в случае олеиновой кислоты селективность не имеет места, поскольку реакция идет по единственному возможному направлению. При полной гидрогенизации полиненасыщенных кислот селективность также не имеет значения, так как состав образующихся насыщенных кислот не зависит от пути реакции.

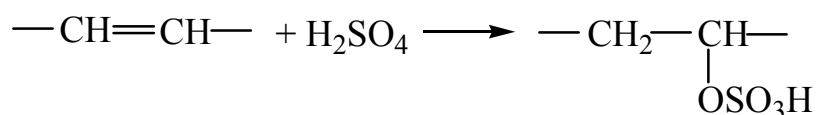
Процесс гидрогенизации сопровождается целым рядом побочных реакций, приводящих к *цис-транс*-изомеризации ненасыщенных жирных кислот, а также к миграции двойных связей. Эти процессы изомеризации наряду с гидрогенизацией приводят

к повышению температуры плавления и твердости гидрированных жирных кислот.

В отличие от гидрогенизации реакции изомеризации не требуют расхода водорода, поэтому уменьшение подачи водорода в реакционную среду приводит к усилению процессов изомеризации.

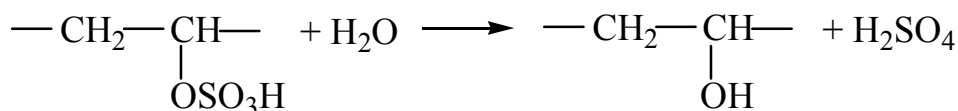
Присоединение серной кислоты (реакция сульфатирования). Насыщенные жирные кислоты не реагируют с концентрированной серной кислотой при нагревании до 90°C.

Присоединение серной кислоты к ненасыщенным жирным кислотам приводит к образованию моноэфиров серной кислоты:

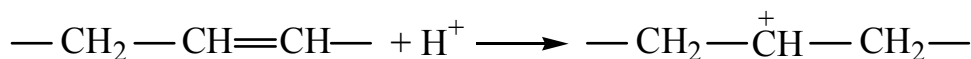


Это присоединение сопровождается выделением большого количества теплоты, причем тем больше, чем большее количество двойных связей в молекуле кислоты, поэтому реакцию используют для определения степени ненасыщенности кислот, устанавливая *пробу Момене* – повышение температуры при смешивании 50 г непредельных соединений с 10 см³ концентрированной серной кислоты.

Эфиры серной кислоты при кипячении легко гидролизуются водой, образуя серную кислоту и оксизамещенные насыщенные кислоты:

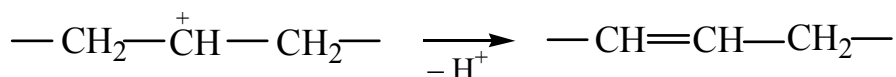


Промежуточным продуктом при присоединении серной кислоты является карбкатион:

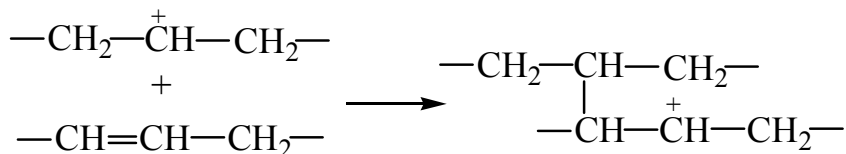


Дальнейшие превращения карбкатиона приводят к ряду побочных реакций:

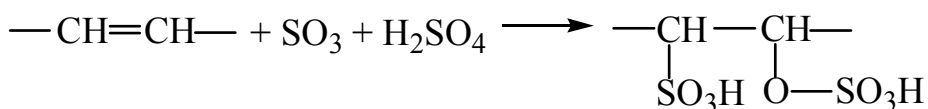
– миграции двойных связей, в результате чего после гидролиза алкилсерных эфиров гидроксильная группа оказывается не только в том положении, где находилась двойная связь в исходной непредельной кислоте, но и в соседних положениях:



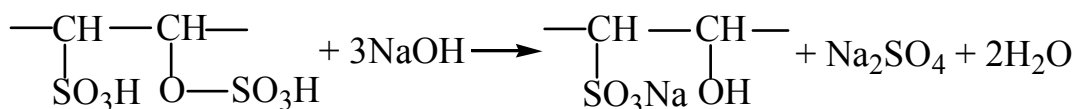
– полимеризации, приводящей к образованию черных смолообразных веществ при действии серной кислоты на непредельные жирные кислоты:



При взаимодействии жирных кислот с раствором серного ангидрида в дымящей серной кислоте по двойной связи присоединяется не только сульфатная $\text{—OSO}_3\text{H}$, но и сульфоновая $\text{—SO}_3\text{H}$ группа:

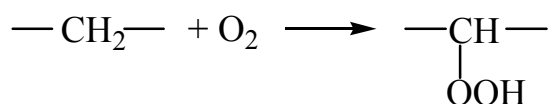


При действии на такое вещество раствором щелочи образуются соли окисульфоновых кислот:



Действие окислителей. При обычных температурах насыщенные жирные кислоты подвергаются окислению кислородом воздуха очень медленно, ненасыщенные – намного быстрее, при этом скорость окисления увеличивается с ростом числа двойных связей.

На первой стадии окисления молекулярным кислородом происходит образование гидропероксидов:

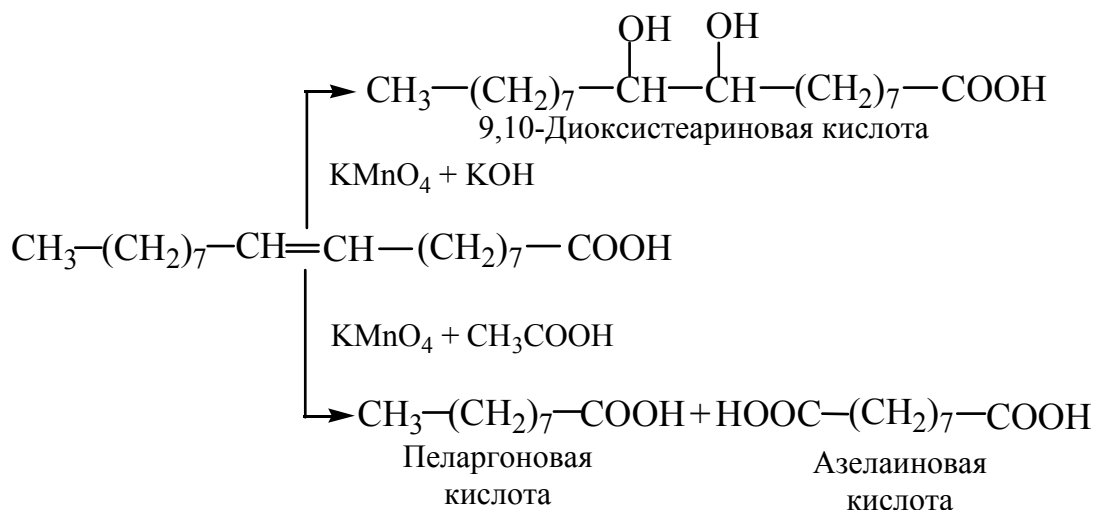


В первую очередь окисляется метиленовая группа, соседняя с двойной связью. Наименьшая скорость окисления у группы $\text{—CH}_2\text{—}$ в α -положении к карбоксилу, наибольшая – у метиленовой группы, расположенной между двумя двойными связями.

Дальнейшее превращение гидропероксидов приводит к образованию целого ряда продуктов окисления: спиртов, кетонов, эпокси соединений и т.д.

При исследовании жирных кислот в лабораторных условиях чаще всего применяют окисление перманганатом калия или озоном. При окислении водным раствором перманганата калия в щелоч-

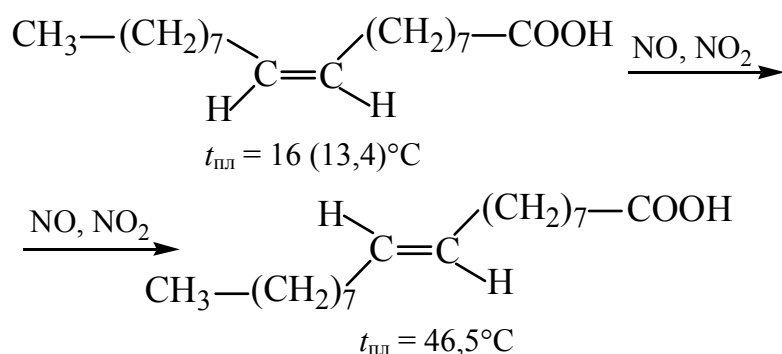
ной среде двойная связь присоединяет две гидроксильные группы, образуя двухатомный спирт (гликоль). В среде уксусной кислоты воздействие перманганата калия приводит к разрыву двойной связи и образованию смеси кислот. При таком окислении из олеиновой кислоты в первом случае образуется 9,10-дигидроксистеариновая кислота, во втором – смесь пеларгоновой и азелаиновой кислот:



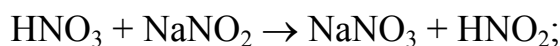
Окисление ненасыщенных кислот перманганатом калия проводят для установления местоположения двойных связей.

Изомеризация ненасыщенных жирных кислот. Превращение *цис*-непредельных кислот в их *транс*-изомеры является качественной реакцией на непредельные кислоты (элаидиновая реакция).

В результате непродолжительного воздействия оксидов азота при температуре 0–5°C жидкая олеиновая кислота превращается в твердую элаидиновую:



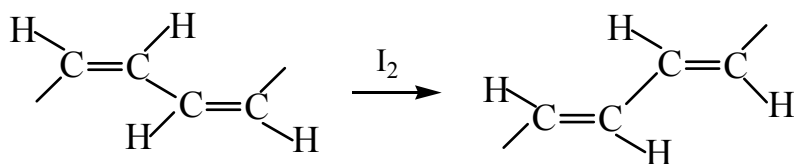
Оксиды азота получают действием азотной кислоты на нитрит натрия или на металлическую ртуть:



Быстрое затвердевание жидкой смеси кислот в результате элаидиновой реакции свидетельствует о высоком содержании в смеси олеиновой или другой мононенасыщенной кислоты.

Изомеризация непредельных кислот с несколькими изолированными двойными связями приводит к образованию сложных смесей кислот с повышенным содержанием *транс*-изомеров. Однако разница температур плавления исходной и полученной смеси не настолько высока, как у мононенасыщенных кислот. Поэтому линолевая и линоленовая кислоты и их глицериды не показывают качественной элаидиновой реакции, приводящей к застыванию жидкой исходной смеси кислот (или их глицеридов).

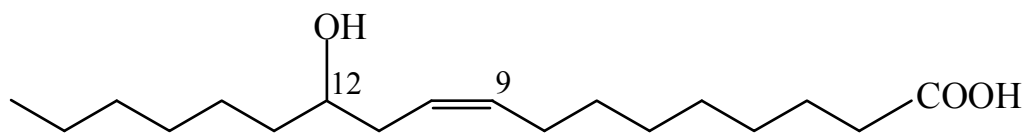
Непредельные кислоты с сопряженными двойными связями легко превращаются в *транс-транс*-изомеры уже в присутствии следов йода при комнатной температуре. Реакция значительно ускоряется при освещении ультрафиолетовыми лучами и сопровождается повышением температуры плавления полиненасыщенных сопряженных кислот:



Свойства кислот с различными функциональными группами

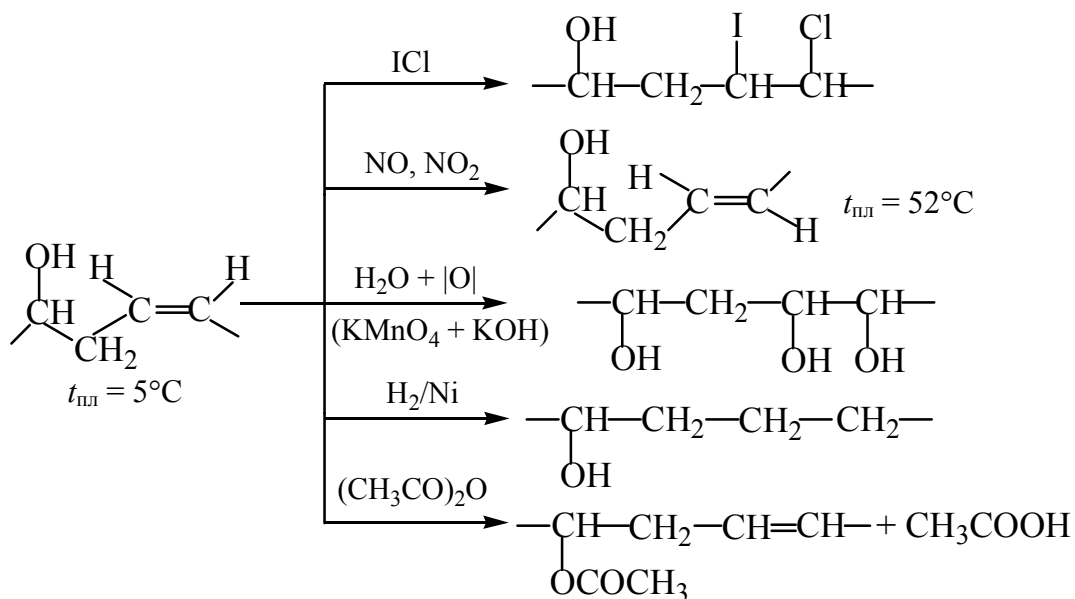
Оксикислоты

Исключение из оксикислот, которые в природных жирах встречаются в незначительных количествах, составляет рицинолевая кислота ($\text{C}_{18}\Delta^9\omega_{12}\text{-OH}$):



Глицериды этой кислоты составляют основу (80–90%) касторового масла. Рицинолевая кислота имеет температуру плавления 5°C , хорошо растворяется в спирте и диэтиловом эфире, значи-

тельно хуже – в петролейном эфире. Строение этой кислоты доказывается целым рядом реакций, типичных как для двойной связи, так и для гидроксильной группы:



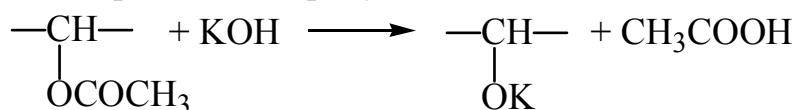
Как и все непредельные кислоты, рицинолевая кислота присоединяет галогены, насыщается водородом, окисляется перманганатом калия. Под действием оксидов азота она дает элаидиновую реакцию, превращаясь в *транс*-изомер с температурой плавления 52°C (рицинэлаидиновую кислоту).

Положение двойной связи и гидроксильной группы определяется по составу продуктов распада, образующихся при окислении рицинолевой кислоты. Наличие среди продуктов азелаиновой кислоты ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) свидетельствует о положении двойной связи при атоме C_9 .

Реакция с уксусным ангидридом наиболее характерна для спиртов и служит для количественного определения гидроксильной группы (гидроксильное или ацетильное число).

Гидроксильное число (ГЧ) – количество KOH (мг), необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, идущей на образование уксусных эфиров из 1 г исследуемого вещества.

Ацетильное число (АЧ) – количество KOH (мг), необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, отщепляемой при омылении 1 г ацелированного продукта:

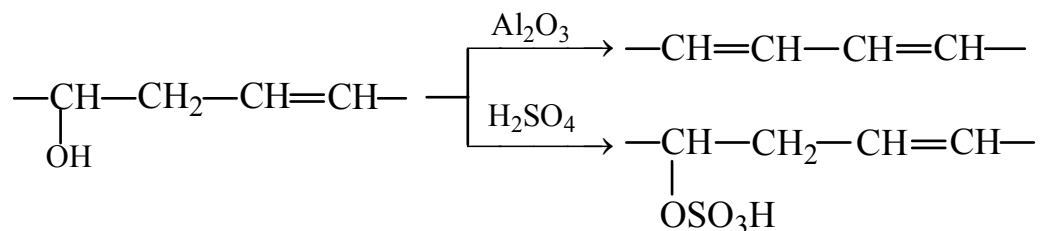


Хотя гидроксильное и ацетильное числа выражаются в одних и тех же единицах, в первом случае расчет ведется на 1 г исследуемого вещества, а во втором – на 1 г полученного из него ацетилированного продукта. Поэтому гидроксильное число всегда больше ацетильного. Так, для рицинолевой кислоты гидроксильное и ацетильное числа составляют соответственно 188,1 и 164,9 мг КОН/г.

Являясь одновременно и кислотой, и спиртом, рицинолевая кислота при нагревании за счет конденсации нескольких молекул может образовывать сложные эфиры, называемые эстолидами. Образование эстолидов сильно осложняет перегонку оксикислот, вызывая их разложение.

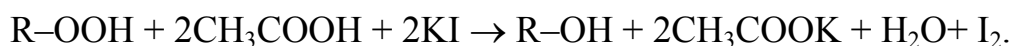
Обработка рицинолевой кислоты концентрированной серной кислотой при температуре выше 35°C используется для получения рицинолевосерной кислоты, натриевая соль которой применяется как эмульгатор и смачивающее вещество при обработке тканей.

Термическая дегидратация рицинолевой кислоты и ее глицеридов (касторового масла) в присутствии водоотнимающих агентов (оксида алюминия, серной кислоты и др.) приводит к образованию легкополимеризующихся сопряженных диеновых соединений и используется в олифоварении:



Гидропероксикислоты

Кислоты, содержащие гидроперекисную группировку –OOH, образуются на первой стадии окисления кислот кислородом воздуха. Содержание пероксидов в исследуемом веществе характеризуется *перекисным числом* – массовой долей йода, выделяемого при реакции с йодидом калия:

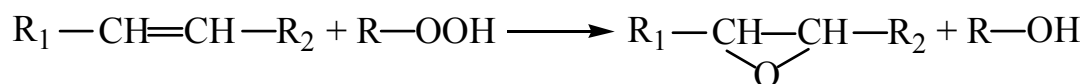


Гидропероксиды неустойчивы, особенно при нагревании, они превращаются во вторичные продукты окисления: спирты, карбонильные соединения, эпокиси (оксираны).

При каталитической гидрогенизации гидропероксикислот получают оксикислоты. При этом реакция с водородом у ненасыщенных гидропероксикислот протекает ступенчато: на первой стадии происходит восстановление гидропероксидов до спиртов, а затем насыщение двойной связи.

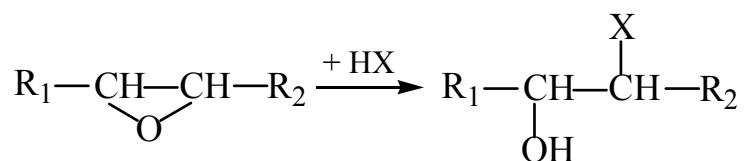
Эпоксикислоты

При действии на непредельные кислоты гидропероксидов образуются эпоксикислоты:



С очень высоким выходом при низкой температуре эпоксисоединения (оксираны) образуются при использовании в качестве гидропероксидов органических надкислот ($R - COOOH$).

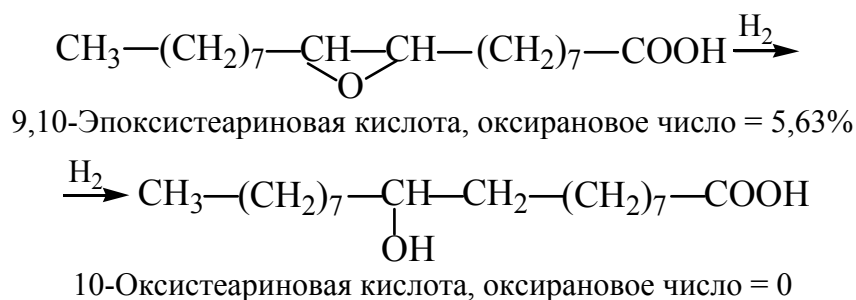
Эпоксикислотам свойственны реакции, характерные для оксиранов: разрыв кольца с присоединением полярных соединений типа HX (X – галогены, $-OH$, $RCOO^-$, NH_2 , $-OCH_3$ и т.д.). Реакции ускоряются в кислой (или щелочной) среде:



Реакция с бромидом водорода в среде ледяной уксусной кислоты используется для определения эпоксидных (оксирановых) групп. Массовая доля оксиранового кислорода (%) в исследуемом веществе называется *оксирановым числом*.

Концентрированная (85%-ная) фосфорная кислота также количественно присоединяется к эпоксисоединениям. Однако при использовании менее концентрированных растворов фосфорной кислоты выход оксифосфатов резко падает и составляет для 70%-ной кислоты около 18, а для 50%-ной всего 1,2%. Главным продуктом реакции с водными растворами кислот являются диоксикислоты, что свидетельствует о присоединении воды к эпоксисоединениям.

При гидрогенизации эпоксикислоты превращаются в оксикислоты:

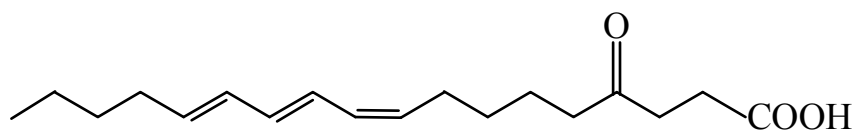


Оксокислоты

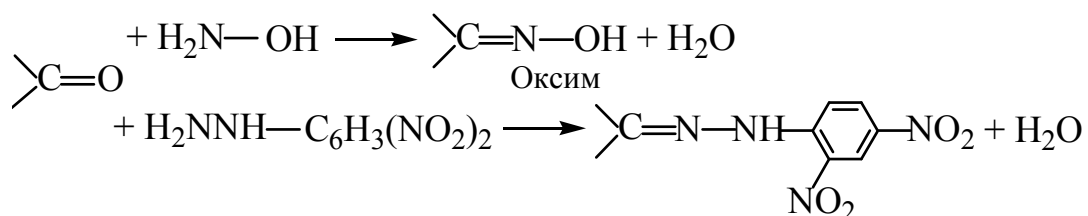
При окислении жирных кислот и их эфиров наряду с другими соединениями образуются оксокислоты.

В зависимости от положения группы $>\text{C}=\text{O}$ в углеродной цепи оксокислоты делят на кетокислоты $\text{R}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ и альдокислоты $\text{H}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Последние содержат альдегидную группу и в отличие от кетокислот дают реакцию серебряного зеркала.

Из природных оксокислот наиболее известна α -ликановая (C_{18}^3 9ц11т13т,4-оксо). Ее глицериды составляют основу ойтисикового масла, используемого для получения ценных олиф и лаков.



Количество оксокислот определяют по их реакции с гидроксиламином или с 2,4-динитрофенилгидразином:



По расходу гидроксилamina или 2,4-динитрофенилгидразина определяют *карбонильное число*, показывающее количество миллиграммов CO -группы, содержащееся в 1 г исследуемого вещества.

2.4. Заменители жирных кислот

В производстве моющих средств основным сырьем являются твердые животные жиры, гидрированные жиры и масла (саломасы),

а также свободные жирные кислоты, получаемые при рафинации растительных масел. Для сокращения расхода жиров и повышения качества мыл при их производстве в рецептуру вводят непищевые продукты – жирозаменители.

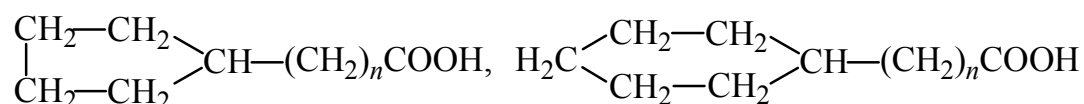
По своему составу жирозаменители представляют главным образом органические кислоты (жирные кислоты, кислоты с циклическими, полициклическими и ароматическими радикалами). По способу получения их можно классифицировать как натуральные и синтетические. К натуральным жирозаменителям относят органические кислоты, выделяемые при переработке нефти и древесины (нафтеновые кислоты, канифоль, талловое масло), к синтетическим – жирные кислоты, получаемые каталитическим окислением технических парафинов.

Введенные в определенном соотношении в рецептуру мыла нафтеновые кислоты, канифоль, талловое масло и синтетические жирные кислоты повышают пенообразующую способность мыла, увеличивают его растворимость в воде и улучшают другие качественные показатели.

Нафтеновые кислоты

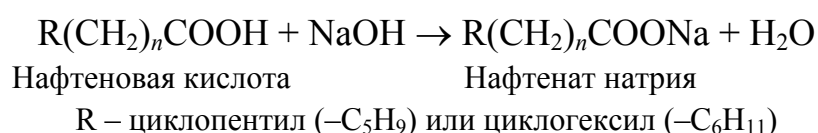
Нафтеновые, или нефтяные, кислоты – это органические кислоты, входящие в состав сырой нефти в количестве 0,5–3,0%.

подавляющее большинство природных нафтеновых кислот представляет собой одноосновные карбоновые кислоты, имеющие общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$ и содержащие в углеродной цепи циклопентановый или циклогексановый радикал:

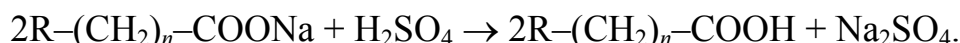


Высокомолекулярные нафтеновые кислоты с общей формулой $C_nH_{2n-4}O_2$ содержат несколько циклов.

Натриевые соли нафтеновых кислот (нафтенаты натрия) не растворимы в углеводородах нефти и хорошо растворимы в воде. Поэтому для выделения нафтеновых кислот из продуктов фракционной дистилляции нефти (керосин, газойль, соляровое масло и т.д.) последние обрабатывают водным раствором гидроксида натрия:



На полученный раствор нафтенатов натрия действуют серной кислотой:



Нафтеновые кислоты – вязкие, бесцветные жидкости, с плотностью, меньшей чем у воды. Они хорошо растворяются в нефтепродуктах и почти во всех органических растворителях, но не растворяются в воде. В свою очередь нафтеновые кислоты сами хорошо растворяют углеводороды, растительные масла, жиры, каучук, смолы, лаки. Являясь насыщенными соединениями, они имеют йодное число, близкое к нулю. Относительная молекулярная масса нафтенновых кислот колеблется от 175 до 220.

Низкомолекулярные нафтеновые кислоты, выделенные из керосиновой фракции, кипят при атмосферном давлении при температуре 215°C. Для кислот с температурой кипения выше 300°C во избежание разложения необходима дистилляция в вакууме. В табл. 2.16 приведены кислотное число и плотность нафтенновых кислот, выделенных из различных дистиллятов нефти.

Таблица 2.16

Значения кислотного числа и плотности нафтенновых кислот

Исходный дистиллят	Кислотное число, мг КОН/г	Плотность при 15°C, кг/м ³
Керосиновый	230	825
Соляровый легкий	170	864
Масла:		
вазелиновое	152	889
соляровое тяжелое	136	892
веретенное	108	902
машинное	97,5	910
цилиндровое	32,6	921

При обработке нефтяных фракций раствором щелочи вместе с натриевыми солями нафтенновых кислот в раствор переходит некоторое количество углеводородов нефти. Они растворяются (солюбилизируются) в образующихся коллоидах нафтенатов натрия. Чем выше температура кипения нефтяного дистиллята, тем большее количество углеводородов увлекается нафтенатами. Лучшие сорта нафтенновых кислот получают при очистке, прежде всего, керосинового, затем солярового дистиллята.

Нафтенновые кислоты выпускаются в виде нескольких продуктов: мылонафт, асидол, асидол-мылонафт и дистиллированные нафтенновые кислоты.

Мылонафт получают при обработке водного раствора нафтенатов натрия хлоридом натрия, всплывшее при этом мыло нафтенновых кислот отделяют (декантируют). Содержание углеводов в таком продукте не превышает 13%.

Водные растворы натриевых солей нафтенновых кислот обладают поверхностно-активными свойствами, моющим действием и эмульгирующей способностью. Моющее действие нафтенатов натрия сохраняется и в жесткой воде.

Асидол получают при обработке водного раствора нафтенатов натрия серной кислотой. Всплывшие нафтенновые кислоты декантируют.

Асидол-мылонафт представляет собой продукт, полученный в результате частичного разложения мылонафта минеральной кислотой. Он состоит из кислых солей нафтенновых кислот, общее содержание которых не менее 70%, содержание углеводов не более 13%. Асидол-мылонафт имеет темную окраску и неприятный запах, обусловленные примесью фенолов и смолообразных веществ, поэтому его используют только для получения хозяйственного и промышленного мыла.

Нафтенновые кислоты, полученные после дистилляции, содержат не менее 95% свободных кислот с кислотным числом 220–260 мг КОН/г. Они широко используются для производства хозяйственного мыла, пропитки шпал, как растворители для дегуманизации каучука, пластификаторы и дезэмульгаторы. Нефтенаты некоторых металлов (Co, Mn, Pb) применяют в качестве катализаторов (сиккативов) окисления и полимеризации технических масел в процессе производства олиф.

Канифоль

Представляет собой твердую, хрупкую, стеклообразную, полупрозрачную массу от светло-желтого до темно-коричневого цвета. В зависимости от способа получения канифоль бывает живичной, экстракционной и талловой.

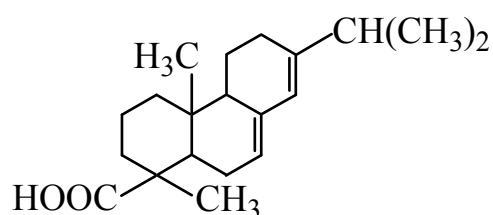
Живичную канифоль получают из смолообразной массы (живицы), вытекающей из надразов на стволах сосны, ели или лиственницы. Живица представляет собой раствор смоляных кислот

в скипидаре; остаток после отгонки скипидара с водяным паром и является живичной канифолью.

Экстракционную канифоль получают экстракцией летучими растворителями (например, бензином) измельченной смолистой массы хвойных деревьев, талловую – при дистилляции таллового масла.

В состав канифоли входят смоляные (80–95%) и жирные (5–10%) кислоты и неомыляемые вещества (5–10%), главным образом фитостерины, ароматические спирты, углеводороды.

Смоляные кислоты представляют собой изомеры состава $C_{20}H_{30}O_2$. Наиболее распространенный изомер – абиетиновая кислота:



Канифоль хорошо растворяется в таких органических растворителях, как эфир, спирт, ацетон, скипидар, бензол, хуже – в бензине и керосине, не растворяется в воде.

При нагревании канифоль размягчается в широком интервале температур (от 52 до 70°C), называемом температурой размягчения, и не имеет четкой точки плавления. Плотность канифоли при 20°C составляет 1001–1085 кг/м³, кислотное число – 150–175 мг КОН/г.

Цвет канифоли зависит от способа ее получения. Живичная канифоль светлая, экстракционная и талловая канифоль более темные.

Канифоль применяют в производстве хозяйственных мыл в количестве 10–15%. Она улучшает их растворимость и пластичность, предохраняет от прогоркания. Светлые сорта канифоли в количестве 3–5% иногда включают в рецептуру туалетного мыла. Однако даже небольшое количество канифоли придает мылу при хранении желтоватый оттенок.

Канифоль находит применение в производстве линолеума, замазок, пластырей, смазочных масел, используется для проклейки бумаги, изоляции электрических кабелей.

Марганцевые, кобальтовые и свинцовые соли смоляных кислот канифоли, называемые резинатами, применяют в олифоварении в качестве сиккативов.

Канифольное мыло получают путем обработки раствором гидроксида натрия измельченной смолистой массы хвойных деревьев с последующим упариванием водного раствора до мазеобразной массы. Основу канифольного мыла составляют натриевые соли смоляных кислот. Канифольное мыло имеет цвет от светло-желтого до темно-коричневого. Сорты темного цвета используют при производстве низших сортов хозяйственных и промышленных мыл.

Талловое масло представляет собой темную смолообразную массу, образующуюся при разложении серной кислотой сульфатного мыла – отхода сульфатного способа получения целлюлозы. В талловом масле содержится примерно равное количество жирных и смоляных кислот. Жирные кислоты представлены главным образом пальмитиновой, олеиновой, линолевой, линоленовой кислотой, а смоляные – изомерами абиетиновой кислоты и продуктами их окисления. Кислотное число таллового масла составляет 170–185 мг КОН /г, йодное – 150–156% йода.

Кроме кислот, в талловом масле содержится до 12% неомыляемых веществ, в том числе до 3% фитостерина.

Неочищенное талловое масло имеет неприятный запах и применяется лишь для выработки низких сортов хозяйственного и некоторых промышленных мыл. Дистиллированное талловое масло более светлое и не имеет резкого запаха, оно более пригодно для выработки мыл. Также используется в производстве алкидных смол, линолеума, эмульгаторов и в ряде других производств.

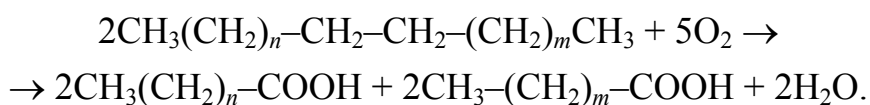
Остаток от перегонки, так называемый талловый пек, используется для проклейки картона.

Кристаллический осадок, образующийся при охлаждении дистиллированного таллового масла, и есть талловая канифоль, которая находит применение в бумажной, лакокрасочной, мыловаренной и других отраслях промышленности.

Синтетические жирные кислоты

Сырьем для получения синтетических жирных кислот (СЖК) является парафин – смесь нормальных насыщенных углеводородов, содержащих от 28 до 35 атомов углерода, кипящих в интервале

320–450°C. Каталитическим окислением с помощью кислорода воздуха нефтяного, буроугольного или синтетического парафина и получают синтетические жирные кислоты:



Молекулы углеводородов при окислении разрываются, в результате чего получается смесь жирных кислот с числом углеродных атомов от 1 до 30. Перегонкой в вакууме эта смесь разделяется на фракции, из которых в мыловарении наиболее широко применяются две: с числом углеродных атомов от 10 до 16 (C₁₀–C₁₆) и от 17 до 20 (C₁₇–C₂₀) (табл. 2.17).

Таблица 2.17

**Физико-химические показатели фракций СЖК,
применяемых в мыловарении**

Показатель	Фракция C ₁₀ –C ₁₆	Фракция C ₁₇ –C ₂₀
Цвет	От белого до светло-желтого	
Консистенция при 25°C	Мазеобразная	Твердая
Число, мг КОН/г, не более кислотное	225–260	195–200
эфирное	4,5	7
карбонильное	13	16
Содержание, %, не более		
неомыляемых веществ	2,5	5,0
кислот с C < 10	4,4	Отсутствуют
воды	1	1
Температура застывания по Жукову, °С, не ниже	25	45

Фракция кислот C₁₀–C₁₆ близка по составу к кислотам кокосового масла, фракция C₁₇–C₂₀ – к кислотам говяжьего и бараньего сала, а также саломаса с высоким титром. Эти фракции заменяют вышеназванные жиры в производстве твердых туалетных и хозяйственных мыл.

Если жирные кислоты, полученные из натуральных жиров, содержат практически только кислоты с четным числом атомов углерода, то синтетические кислоты представляют собой смесь примерно равного количества кислот с четным и нечетным числом атомов углерода. Такой состав облегчает механическую обработку

мыл, в которые входят СЖК, продукт получается более однородным и пластичным. Мыла СЖК менее вязки, чем мыла из натуральных жирных кислот. Это позволяет увеличить производительность варочных котлов, поскольку происходит более быстрое разделение ядрового мыла и подмыльного щелока.

Однако товарные СЖК содержат примеси, которые ухудшают физико-химические свойства и моющее действие мыльных растворов. К таким нежелательным примесям относят:

- неомыляемые вещества, содержание которых в фракции C_{17} – C_{20} может достигать 5% (в натуральных кислотах их не более 1%);

- низкомолекулярные кислоты ($C < 10$), соли которых не высаливаются электролитами и теряются с подмыльным щелоком. Кроме того, примесь низкомолекулярных кислот в составе СЖК значительно усиливает коррозию железной аппаратуры и окрашивает готовый продукт в темный цвет;

- кислоты *изо*-строения и циклопарафиновые, соли которых образуют плохо высаливающие мыла;

- высокомолекулярные ($>C_{20}$), дикарбоновые и кетокислоты, соли которых обладают низкой моющей и пенообразующей способностью.

Наличие этих нежелательных примесей приводит к снижению моющей способности мыл, полученных из фракций кислот состава C_{10} – C_{16} и C_{17} – C_{20} , на 28 и 22% соответственно по сравнению с мылами, полученными, например, из кислот хлопкового масла. Однако использование СЖК и других жирозаменителей в производстве мыл позволяет сократить расход для этих целей пищевых жиров. При этом низкая цена жирозаменителей по сравнению с натуральными жирами при сохранении необходимого качества товарной продукции делает их применение экономически выгодным.

Кроме того, значительное количество СЖК используется в качестве сырья для изготовления синтетических моющих средств, более эффективных, чем мыло. К таким моющим средствам относятся алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилоамиды и др.

Глава 3 СПИРТЫ ЛИПИДОВ

3.1. Общая характеристика и классификация спиртов липидов

По числу гидроксильных групп в молекуле спирты делят на одно-, двух-, трехатомные и т.д. По международной номенклатуре ИЮПАК наличие гидроксильной группы обозначают окончанием «-ол» с указанием номера углеродного атома, с которым связана группа –ОН.

В состав липидов спирты чаще всего входят как структурные элементы простых и сложных эфиров. Сложные эфиры одноатомных высших алифатических спиртов и жирных кислот составляют основу восков, эфиры двухатомных спиртов (диольные липиды) встречаются в жире морских организмов и в виде примесей – в составе некоторых растительных масел. Наиболее распространены диольные липиды – производные 1,2-этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов, 1,4-бутандиола.

Самым распространенным представителем спиртов липидов является трехатомный спирт глицерин (1,2,3-пропантриол). Его производными являются ацилглицерины, составляющие основу (>95%) всех растительных и животных жиров, глицерофосфолипиды, глицерогликолипиды, алкильные липиды (церолы) и плазмалогены.

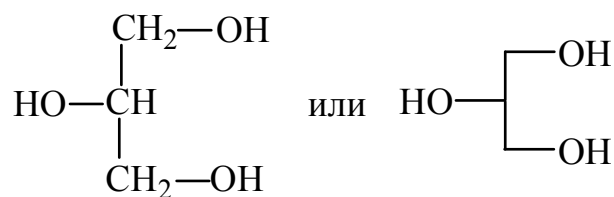
Среди спиртов липидов встречаются соединения и с большим, чем три, числом гидроксильных групп. Так, в фосфолипидах обнаружены производные шестиатомного циклического спирта инозита $C_6H_6(OH)_6$.

К спиртам липидов относятся такие соединения, как фитол, входящий в состав хлорофилла, некоторые производные каротина, стерины, терпеновые спирты, витамины А, D и др.

Из спиртов липидов, содержащих наряду с гидроксильной и другие функциональные группы, наиболее распространены аминоспирты.

3.2. Свойства, получение и применение глицерина

Слово «глицерин» образовано от греч. *glykeros* – сладкий. Состав глицерина выражается общей формулой $C_3H_8O_3$, структурная формула



Физические свойства

Глицерин – бесцветная, вязкая жидкость сладковатого вкуса, без запаха. Физические свойства глицерина и его водных растворов представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Физические свойства глицерина
и его водных растворов**

Концентрация раствора, %	Температура застывания, °С	Температура кипения, °С	Плотность при 20°С, кг/м ³	Показатель преломления при 20°С
0	0,0	100,0	982,3	1,33299
20	-4,8	101,6	1046,9	1,35749
40	-15,4	104,0	1099,3	1,38413
60	-34,7	109,0	1153,9	1,41299
80	-20,3	121,0	1208,5	1,44290
100	+17,9	290,0	1261,1	1,47399

Глицерин склонен к переохлаждению, кристаллизуется при 17,9°С. Температура вспышки 174°С, воспламенения 187°С, самовозгорания 393°С. При комнатной температуре не испаряется.

Глицерин поглощает влагу из воздуха (до 50% своей массы), хорошо растворяется в воде, смешивается с ней в любых соотношениях. При этом происходит сжатие объема и разогревание смеси. Наибольшее уменьшение объема отмечается при соотношении глицерина и воды по массе 57 : 43.

Водные растворы глицерина замерзают при более низких температурах, чем чистые вода и глицерин. Минимальная температура замерзания -46,5°С у 66,7%-ного раствора глицерина, поэтому его применяют в качестве охлаждающей жидкости в радиаторах автомобилей в зимнее время.

Чистый глицерин кипит при 290°С, а в смеси с водой – при более низкой температуре. При кипении с водяными парами

улетучиваются и значительные количества глицерина, особенно при кипении концентрированных (>50%) растворов.

Определение плотности и показателя преломления глицерина используют для контроля содержания его в водных растворах.

Вязкость глицерина в 777 раз больше вязкости воды, с разбавлением его водой вязкость сильно падает. Так, у 90%-ного раствора вязкость выше, чем у воды в 81 раз, а у 5%-ного – только в 5,4 раза. Так же резко уменьшается вязкость и при нагревании. При 60°C динамическая вязкость глицерина составляет 100 МПа·с, при 120 – 5,2, а при 180 и 240°C – соответственно 0,45 и 0,06 МПа·с. Благодаря высокой вязкости глицерин используется в различных гидравлических устройствах.

Глицерин смешивается в любых соотношениях с этиловым и метиловым спиртами, растворяется в ацетоне, в смеси спирта с эфиром. В сухом диэтиловом эфире он растворяется плохо.

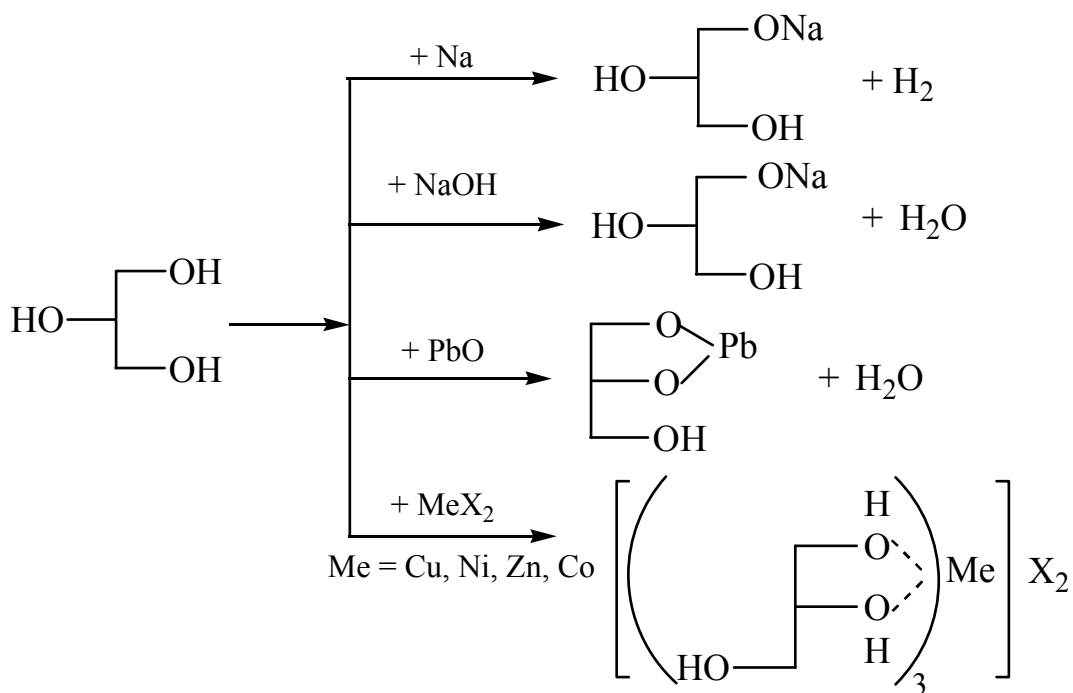
В жирах и жирных кислотах глицерин практически не растворим и при расщеплении жиров отделяется от жирных кислот и переходит в водную фазу. Однако при высоких температурах глицерин растворяет жиры и жирные кислоты, которые вновь выделяются при охлаждении глицеринового раствора.

Глицерин растворяет различные минеральные соли, мыла тяжелых металлов, многие органические вещества. Это его свойство используют в фармацевтике при изготовлении ряда лекарств, но оно же способствует загрязняемости глицерина при его получении. Так, глицерин растворяет более 10% хлорида натрия, 5,2% сульфата кальция, около 25% сульфата железа, хорошо растворяет гидроксид и карбонат натрия. Наличие минеральных примесей в глицерине приводит к его разложению до акролеина в процессе перегонки при атмосферном давлении.

Химические свойства

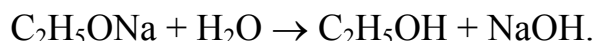
По химической активности гидроксильные группы глицерина в крайних (1 и 3) и в среднем (2) положениях не равноценны. Крайние гидроксилы пространственно более доступны, и реакционная способность их выше, чем у среднего.

Образование соединений с металлами. Взаимодействие глицерина с металлами, их оксидами, гидроксидами и солями описывается уравнениями:



Продукты замещения металлом атома водорода в гидроксильной группе спирта называют алкоголятами, алкоголяты глицерина – глицератами. Глицераты щелочных и щелочно-земельных металлов могут быть получены при взаимодействии глицерина не только с металлами, но и с их оксидами и гидроксидами.

Глицераты легко гидролизуются, особенно при нагревании и избытке воды, образуя глицерин и щелочь. Вместе с тем, глицераты более устойчивы, чем алкоголяты одноатомных спиртов. Так, этилат натрия практически полностью разлагается в присутствии эквимолекулярного количества воды:



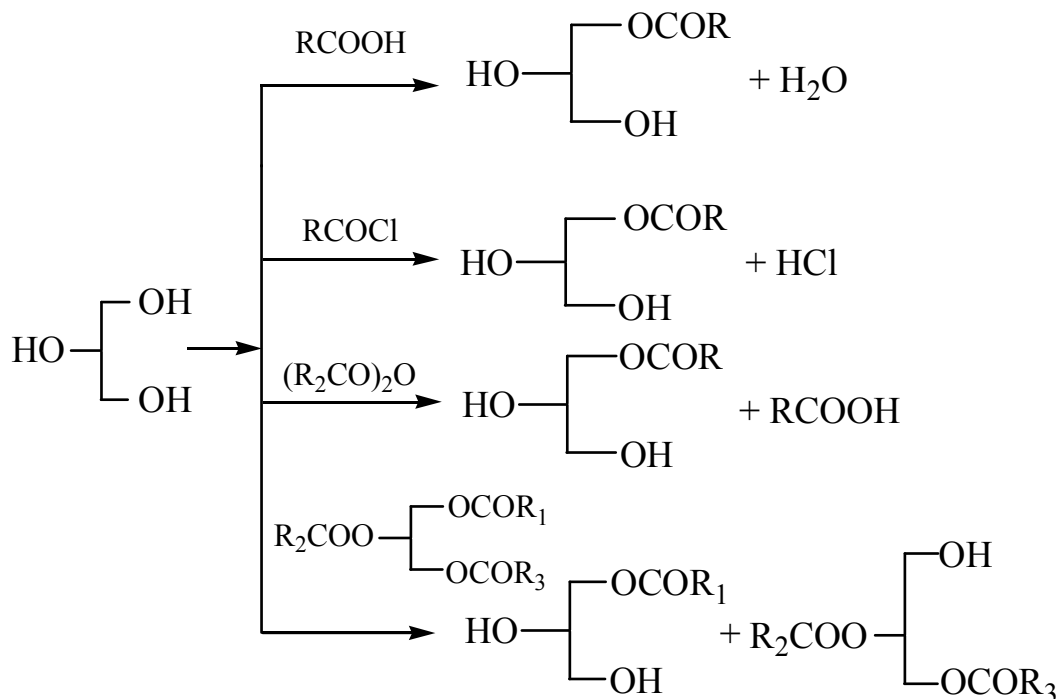
Глицерат натрия может быть получен при действии на глицерин концентрированного водного раствора гидроксида натрия. Это указывает на то, что кислотные свойства глицерина выражены сильнее, чем у одноатомных алифатических спиртов.

Глицераты натрия используют в качестве катализаторов в реакции переэтерификации глицеридов, глицераты свинца применяют для изготовления быстротвердеющих прочных замазок, а глицераты кальция – в качестве поглотителя газообразного диоксида углерода и воды.

Со многими солями и гидроксидами тяжелых металлов (никеля, меди, кобальта, цинка) глицерин образует комплексные

соединения, называемые глицеринатами. Высокая растворимость глицератов и глицеринатов металлов в глицерине обуславливает трудность его очистки от неорганических примесей.

Образование сложных эфиров глицерина. Сложные эфиры глицерина получают в результате реакций этерификации жирными кислотами, глицеролиза, при взаимодействии глицерина с галогенангидридами и ангидридами жирных кислот:

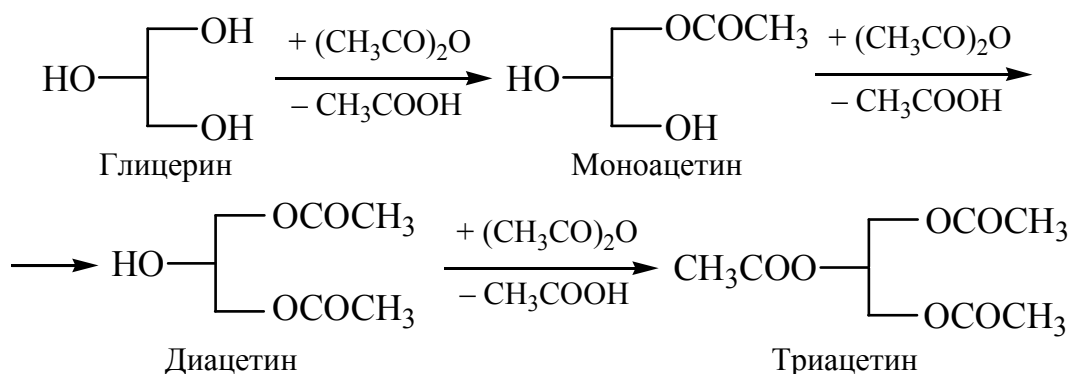


Реакция этерификации обратима и катализируется сильными минеральными кислотами и оксидами некоторых металлов. Для лучшего удаления образующейся воды этерификацию жирными кислотами проводят при температуре 200–270°C.

Глицеролиз, или обмен ацильными группами между молекулами глицерина и его сложных эфиров, также является обратимым процессом и используется в промышленности для получения моно- и диацилглицеринов.

С галогенангидридами и ангидридами жирных кислот этерификация глицерина протекает в мягких условиях (даже при охлаждении) и является необратимой.

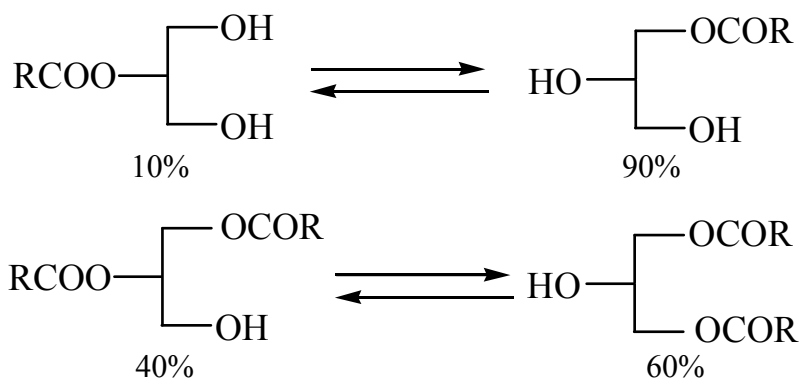
Как трехатомный спирт глицерин образует три вида сложных эфиров: моно-, ди- и триацилглицерины. Этерификация протекает последовательно, например, реакция с уксусным ангидридом:



Моно-, ди- и триацетилглицерины (моно-, ди- и триацетины) нашли широкое применение в текстильной промышленности как растворители для красителей.

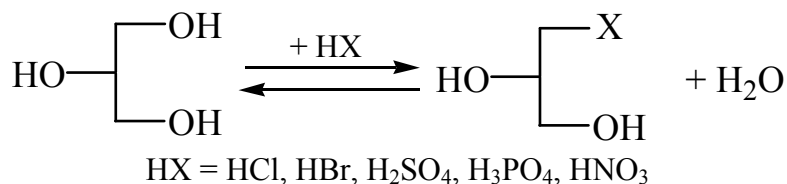
Реакция с избытком уксусного ангидрида приводит к образованию триацетилглицерина и используется для количественного определения глицерина.

Между изомерами моно- и дизамещенных сложных эфиров глицерина устанавливается равновесие с преобладанием изомеров, этерифицированных в крайних положениях глицерина:



Этерификация глицерина двухосновными кислотами приводит к образованию полимерных сложных эфиров. Эфиры глицерина и фталевой кислоты (глифталевые смолы) широко применяют для получения различных лаков.

Реакции глицерина с неорганическими кислотами протекают по схеме

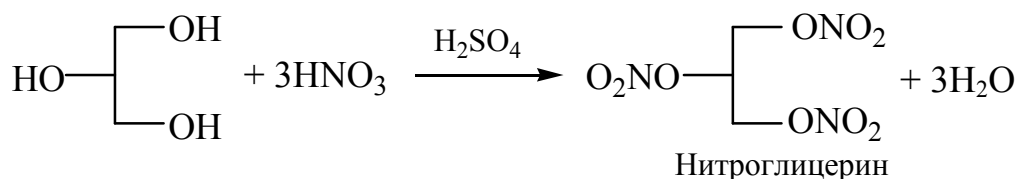


Производные глицерина, в которых гидроксильная группа замещена атомом хлора или брома, называют соответственно хлор- или бромгидрином.

Все реакции глицерина с неорганическими кислотами обратимы. Гидролиз продуктов реакции приводит к исходным продуктам – глицерину и неорганической кислоте.

Наряду с производными глицерина в крайнем положении в качестве побочных продуктов образуются и β -изомеры.

Наибольшее значение в народном хозяйстве имеют сложные эфиры глицерина и азотной кислоты. Реакция их получения протекает в присутствии концентрированной серной кислоты, играющей роль катализатора:



Соединение, которое называют нитроглицерин, на самом деле является тринитратом глицерина, поскольку в нитросоединениях группа NO_2 должна быть связана с атомом углерода.

Нитроглицерин (тринитрат глицерина) – тяжелая, не растворимая в воде, маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при 8°C . Он чрезвычайно неустойчив и при ударе разлагается со взрывом с выделением большого объема газов (явление детонации):



Из-за склонности к детонации нитроглицерин чаще всего используют не в чистом виде, а в смеси с кизельгуром (25%). Эта смесь называется динамитом, она менее опасна в обращении и применяется для подрывных работ.

Смесь нитроглицерина с нитроклетчаткой (нитрат целлюлозы) используется для приготовления бездымного пороха.

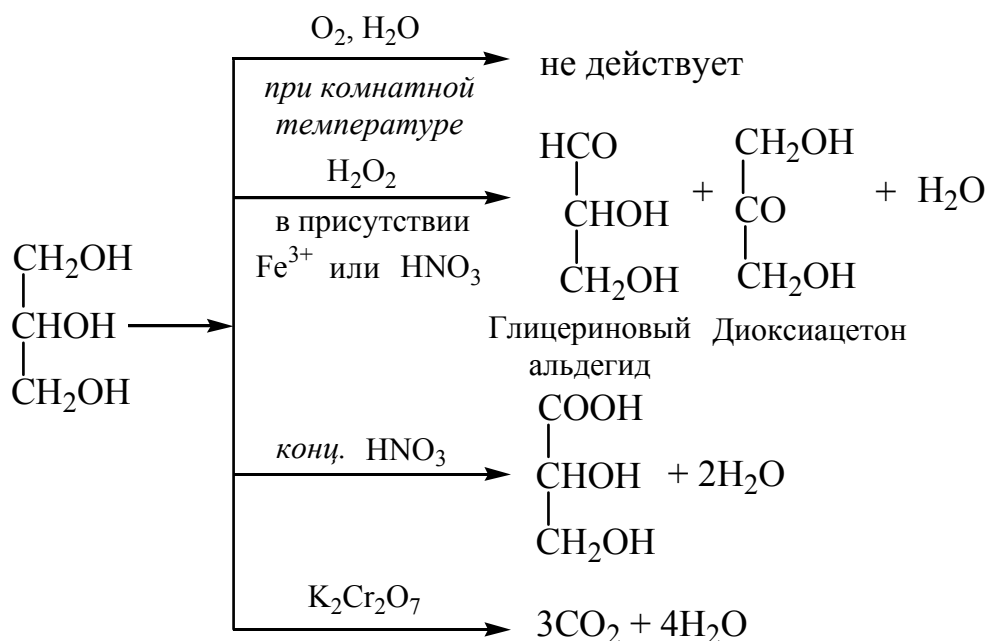
Действие на глицерин окислителей. Кислород воздуха и даже пероксид водорода при комнатной температуре в отсутствие катализаторов на глицерин не действуют. В присутствии солей трехвалентного железа пероксид водорода окисляет первичную спиртовую группу до альдегидной, а вторичную – до кетонной.

Также действует и разбавленная азотная кислота. Образующаяся смесь глицеринового альдегида и диоксиаcetона называется глицерозой.

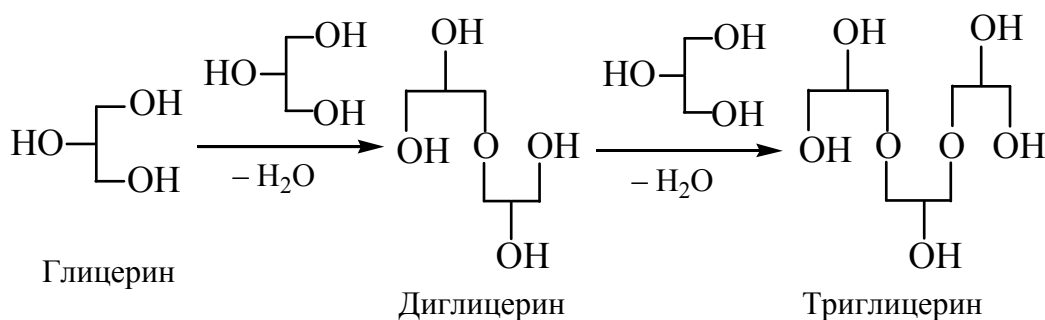
Концентрированная азотная кислота дает более глубокое окисление глицерина – до глицериновой кислоты.

Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) в кислой среде количественно окисляет глицерин до диоксида углерода и воды. Эту реакцию используют для определения глицерина.

Действие окислителей на глицерин можно представить следующей схемой

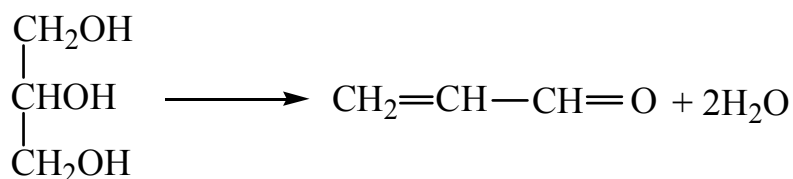


Дегидратация глицерина протекает в процессе длительного нагревания при $250-290^\circ C$ и сопровождается образованием простых эфиров:



Первоначально образуется диглицерин, затем триглицерин и т.д. Образование полиглицеринов в процессе перегонки глицерина приводит к снижению его выхода и появлению тяжелого осадка, не перегоняемого без разложения даже в вакууме.

Наличие водоотнимающих веществ (KHSO_4 , MgSO_4 , H_3BO_3 и т.д.) даже в виде примесей приводит при нагревании глицерина к образованию акролеина:

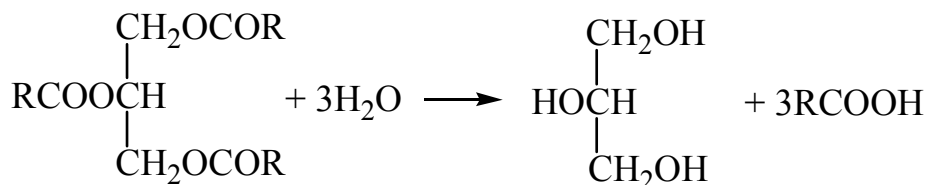


Акролеин представляет собой подвижную легкоиспаряющуюся жидкость с температурой кипения $52,4^\circ\text{C}$. Он токсичен, обладает едким, неприятным запахом, раздражающим слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Едкий запах подгоревших жиров обусловлен образованием акролеина. Предельно допустимая концентрация акролеина в воздухе $0,3 \text{ мг/м}^3$. С воздухом акролеин образует взрывоопасные смеси, нижний предел взрывоопасности составляет $2,8\%$ (36 мг/м^3).

Получение глицерина

Глицерин получают гидролизом жиров и синтетическими методами.

Гидролиз жиров – это один из основных процессов получения глицерина, протекает в соответствии с уравнением



Практически процесс гидролиза протекает ступенчато с образованием промежуточных продуктов – ди- и моноацилглицеринов.

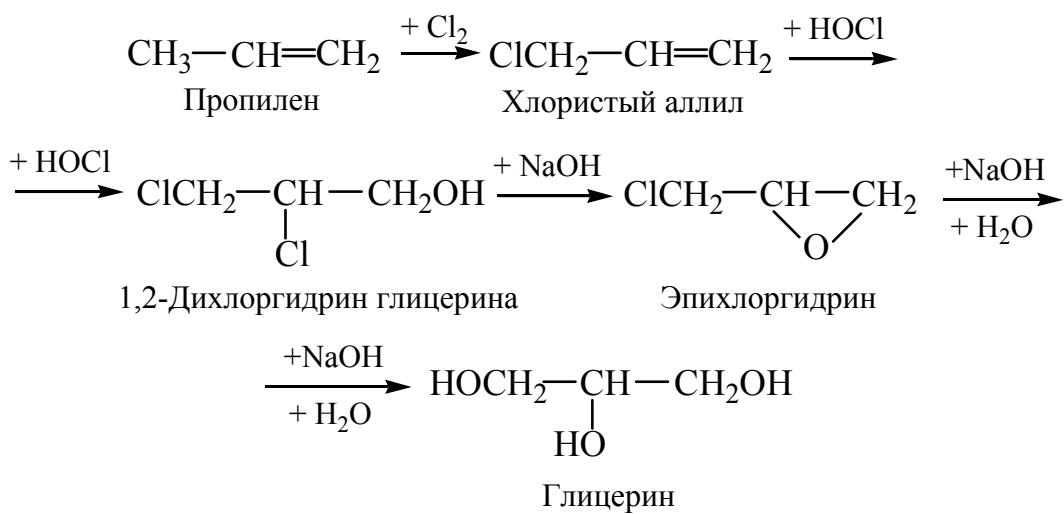
В промышленности применяют два основных способа гидролиза жиров.

Первый способ – *безреактивное расщепление*, т.е. гидролиз осуществляется перегретым водяным паром ($220\text{--}225^\circ\text{C}$) под давлением $2,0\text{--}2,5 \text{ МПа}$.

Второй способ – *контактный*. Он основан на каталитическом гидролизе жиров кипящей водой при атмосферном давлении в присутствии серной кислоты и контакта Петрова, представляющего собой смесь нефтяных сульфокислот.

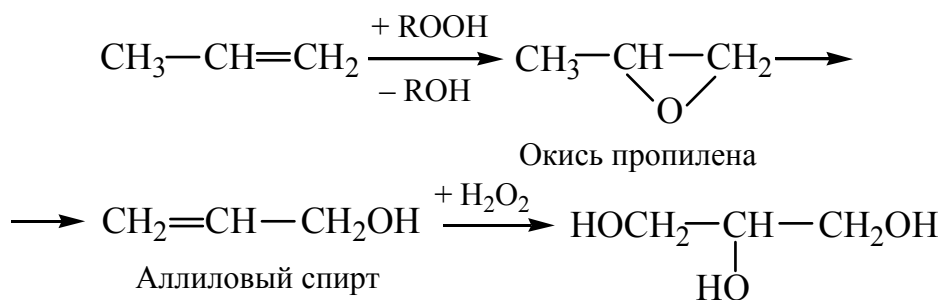
Большую перспективу имеет метод ферментативного расщепления жиров под действием липаз. Существенными преимуществами ферментативного гидролиза жиров являются невысокие энергозатраты и получение жирных кислот в неизменном виде, без их осмоления и сульфирования, как это имеет место при контактном способе. Жирные кислоты получаются светлыми и пригодными для изготовления лучших сортов туалетного мыла.

Синтетические методы получения глицерина. С ростом потребности промышленности в глицерине синтетические методы приобретают все большее значение. В настоящее время наибольшее промышленное применение имеет хлоргидринный метод, который описывается схемой



Сырьем для этого метода служит получаемый из нефти пропилен. Синтетический глицерин применяют в основном в оборонной промышленности для получения нитроглицерина и других взрывчатых веществ, а также в химической и шинной промышленности. Из-за наличия химических примесей в синтетическом глицерине (хлориды, мышьяк, сульфаты, сульфиты и соли аммония) он почти не используется в пищевой, медицинской и парфюмерно-косметической промышленности.

В последние годы начинают внедряться экологически более чистые бесхлорные методы получения глицерина, основанные на окислении пропилена гидропероксидами, изомеризации образующегося оксида пропилена в аллиловый спирт и превращении последнего в глицерин:



Применение глицерина

Разные сорта глицерина применяют в различных отраслях промышленности. Глицерин используют для производства взрывчатых веществ (нитроглицерин, динамит, бездымный порох), получения целлофана, глифталевых (алкидных) смол, пластических масс, парфюмерных и косметических изделий, медицинских препаратов. В значительных количествах его применяют как средство для умягчения кожи, тканей, бумаги. Глицерин входит в состав различных эмульгаторов, антифризов, мыл, клеев. В пищевой промышленности его используют в качестве стабилизатора аромата и влаги в табаке, аромата в винах, ликерах, помадных сортах конфет и др.

Заменители глицерина

Этиленгликоль (1,2-этандиол) – простейший двухатомный спирт, по свойствам близкий к глицерину. Это бесцветная вязкая жидкость со сладким вкусом. Температура плавления -12°C , температура застывания от -13 до -25°C , температура кипения 197°C , плотность $1113,6 \text{ кг/м}^3$ при 20°C , коэффициент температурного расширения $0,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$.

Этиленгликоль гигроскопичен, смешивается в любых отношениях с водой, спиртом, ацетоном. В эфире растворяется плохо, чем отличается от глицерина. Не растворим в хлороформе и углеводородах.

Этиленгликоль ядовит. Важным свойством его является способность снижать температуру замерзания воды (до -25°C при 40%-ном содержании и до -40°C при 60%-ном), что широко используется для приготовления антифризов. Высокая вязкость этиленгликоля позволяет использовать его в качестве составной части тормозной жидкости для гидравлических устройств. Применяют его также в качестве растворителя для типографских красок, в производстве чернил и паст для авторучек.

Динитрат этиленгликоля применяется как взрывчатое вещество (аналогично нитроглицерину).

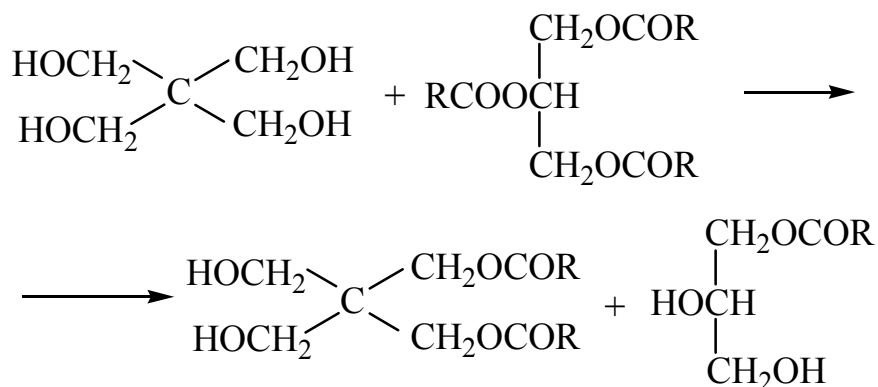
Этиленгликоль образует моно- и диалкоголяты металлов (например, $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{ONa}$ и $\text{NaOCH}_2\text{—CH}_2\text{ONa}$). Эфиры этиленгликоля используются как органические растворители. Сложные полиэфиры этиленгликоля и двухосновных кислот применяются в качестве синтетических волокон. Продукт конденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты служит основой волокна лавсан.

Основной промышленный способ получения этиленгликоля — гидратация оксида этилена при 1 МПа и 190–200°C или каталитическая гидратация при обычном давлении и 50–100°C в присутствии 0,1%-ной серной или фосфорной кислот.

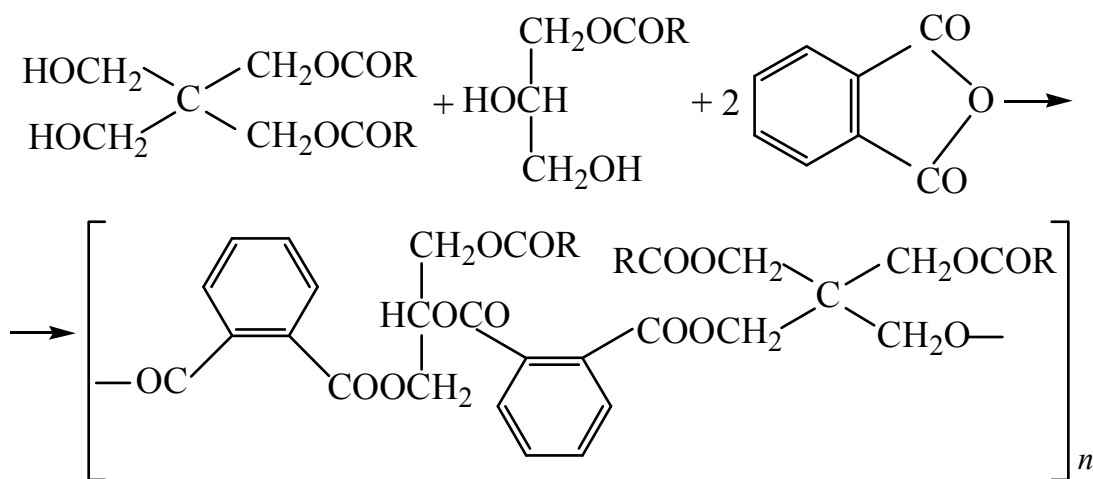
Пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ (тетраметилолметан) — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 263,5°C. Он хорошо растворим в воде, спирте, глицерине. Плохо растворим в обычных органических растворителях.

Пентаэритрит является сырьем для производства синтетических глифталевых или алкидных смол, применяемых в качестве пленкообразователей взамен олиф и лаков. С концентрированной азотной кислотой пентаэритрит образует взрывчатое вещество — тетранитропентаэритрит (пентрит).

Большой интерес представляет обменная реакция между пентаэритритом и глицеридами растительных масел:

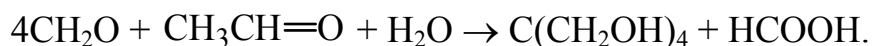


В результате этой реакции ацильные радикалы переходят от глицерина к пентаэритриту, а при дальнейшем взаимодействии частично ацилированных пентаэритрита и глицерина с фталевым ангидридом или фталевой кислотой образуются высокомолекулярные пентафталевые олифы:



Из глицерина, растительных масел и фталевого ангидрида готовят глифталевые олифы. При замене глицерина на пентаэритрит получают пентафталевые олифы. Пленки, образуемые пентафталевой олифой, имеют высокое качество, поэтому замена глицерина на пентаэритрит позволяет более эффективно использовать полусыхающие растительные масла в производстве глифталевых олиф.

В промышленности пентаэритрит получают конденсацией уксусного и муравьиного ангидридов в присутствии щелочных катализаторов (KOH, Ca(OH)₂ и др.):



Ксилит CH₂OH-(CHОН)₃-CH₂OH (пентит) – оптически неактивный изомер. Представляет собой гигроскопичное бесцветное вещество сладкого вкуса с температурой плавления 92–95°C. Ксилит растворим в воде, спирте, глицерине, уксусной кислоте. Не растворим в обычных органических растворителях.

Ксилит слаще сахара, но биологической ценности не имеет. Он не оказывает отрицательного действия на организм, поэтому используется для замены сахара в производстве кондитерских изделий для больных сахарным диабетом.

Ксилит как многоатомный спирт используется при производстве ксифталевой и ксифталетунговой олиф, получаемых этерификацией ксилита смесью жирных кислот и фталевого ангидрида.

Ксилит получают восстановлением ксилозы, сырьем для которой служат растительные отходы сельскохозяйственного и масложирового производств (хлопковая шелуха, обмолоченные кукурузные початки и т.д.).

3.3. Высокомолекулярные жирные спирты

Общая характеристика

Общая формула насыщенных спиртов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, мононенасыщенных $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$.

Спирты такого строения входят в состав восков и церолов.

Из природных источников высших жирных спиртов необходимо отметить кашалотовый жир, содержащий в виде восков спирты состава C_{12} – C_{18} , главным образом цетиловый $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ и олеиловый $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{OH}$.

Арахидовый спирт $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{OH}$ обнаружен в некоторых патологических опухолях животных и человека.

Спирты состава C_{22} – C_{30} найдены в шерстном жире, пчелином и растительном восках. Например, монтаниловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{OH}$ содержится в воске, покрывающем волокна семян хлопчатника.

Физические свойства

В табл. 3.2 представлены основные свойства насыщенных одноатомных спиртов, а свойства важнейших мононенасыщенных спиртов – в табл. 3.3.

Насыщенные спирты, содержащие 6–10 атомов углерода, – очень вязкие прозрачные жидкости, спирты, имеющие в молекуле 12 и более атомов углерода, – твердые вещества.

Температура плавления спиртов увеличивается с ростом молекулярной массы, но всегда остается ниже температуры плавления жирных кислот с тем же числом атомов углерода.

Подобно кислотам, твердые высшие спирты существуют в нескольких кристаллических модификациях. Кристаллы α -формы прозрачны, а кристаллы более высокоплавкой β -формы не прозрачны.

Температура кипения спиртов возрастает с увеличением длины цепи углеродных атомов. Высшие жирные спирты перегоняются в вакууме без разложения.

В этаноле, ацетоне и других органических растворителях высшие жирные спирты растворяются хорошо. Растворимость спиртов в воде резко снижается с ростом их молекулярной массы; спирты C_8 – C_{20} практически не растворимы в воде.

Таблица 3.2

**Физические свойства
насыщенных одноатомных спиртов**

Формула	Систематическое название	Тривиальное название	Физические свойства			
			Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, кг/м ³ (°С)	Показатель преломления, (°С)
C ₆ H ₁₃ ОН	Гексанол-1	Капрониловый	-47,4	151,7	821,7 (20)	1,4182 (20)
C ₈ H ₁₇ ОН	Октанол-1	Каприловый	-16,3	195,1	822,7 (20)	1,4292 (20)
C ₁₀ H ₂₁ ОН	Деканол-1	Каприниловый	6,0	231,0	826,0 (20)	1,4366 (20)
C ₁₂ H ₂₅ ОН	Додеканол-1	Лауриловый	22,5	263,5	826,8 (30)	1,4282 (60)
C ₁₄ H ₂₉ ОН	Тетрадеканол-1	Миристиловый	39,0	293,0	822,7 (40)	1,4358 (50)
C ₁₆ H ₃₃ ОН	Гексадеканол-1	Цетиловый	48,5	322,3	818,0 (50)	1,4279 (80)
C ₁₈ H ₃₇ ОН	Октадеканол-1	Стеариновый	58,5	349,5	819,7 (60)	1,4390 (60)
C ₂₀ H ₄₁ ОН	Эйкозанол-1	Арахисовый	65,3	220,0	837,3 (20)	1,4531 (20)
C ₂₂ H ₄₅ ОН	Доказанол-1	Бегениловый	70,6	–	–	–
C ₂₄ H ₄₉ ОН	Тетракозанол-1	Лигноцериловый	76,5	–	–	–
C ₂₆ H ₅₃ ОН	Гексакозанол-1	Цериловый	79,3	–	–	–
C ₂₈ H ₅₇ ОН	Октакозанол-1	Монтаниловый	89,9	–	–	–
C ₃₀ H ₆₁ ОН	Триаконтанол-1	Мирициловый	86,5	–	–	–

При нагревании растворимость спиртов несколько увеличивается, а при взбалтывании с водой они образуют устойчивые нераспадающиеся эмульсии, содержащие до 60% воды. Это свойство высших жирных спиртов используется при изготовлении медицинских и косметических препаратов. Гидрофильность спиртов уменьшается с увеличением их молекулярной массы.

**Физические свойства
мононенасыщенных спиртов**

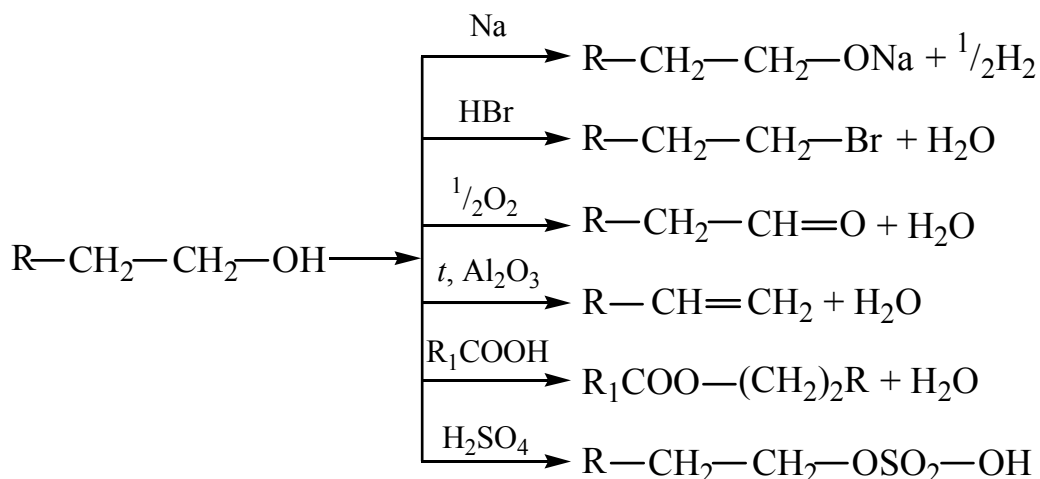
Формула	Систематическое название	Тривиальное название	Физические свойства				Химические показатели	
			Температура плавления, °С	Температура кипения, °С (давление кПа)	Плотность, кг/м ³ (°С)	Показатель преломления (°С)	Йодное число, % йода	Ацетильное число, мг КОН/г
C ₁₄ H ₂₇ ОН	9-цис-тетрадеценол-1	Физетерилловый	-17	-	847,3 (20)	1,4573 (15)	111,2	221,4
C ₁₆ H ₃₁ ОН	9-цис-гексадеценол-1	Зоомарилловый	-7,5	190 (2)	850,0 (20)	1,4605 (15)	98,6	199,4
C ₁₈ H ₃₅ ОН	9-цис-октадеценол-1	Олеиловый	2-3	197 (1,33)	949,0 (20)	1,4530 (40)	94,5	181,3
C ₁₈ H ₃₅ ОН	9-транс-октадеценол-1	Элаидиловый	35-37	207,5 (1,33)	869,0 (40)	1,4430 (40)	94,5	181,3

Высшие жирные спирты огнеопасны. С увеличением молекулярной массы взрывоопасность уменьшается.

Спирты C₆-C₁₀ раздражают слизистые оболочки, проникают через кожу, поражают органы зрения и паренхиматозные органы. Предельно допустимая концентрация в воздухе для нормальных спиртов состава C₆-C₁₀ составляет 10 мг/м³, а спирты состава C₁₂-C₂₀ практически не токсичны.

Химические свойства

Высшие жирные спирты обладают такими же химическими свойствами, как и все алифатические спирты, что определяется наличием в молекуле гидроксильной группы. Жирным спиртам свойственны реакции вытеснения водорода активным (щелочным) металлом, замещения гидроксильной группы на галоген, дегидратации, окисления до альдегидов (и далее до кислот) и большая группа реакций образования сложных эфиров органических и неорганических кислот:



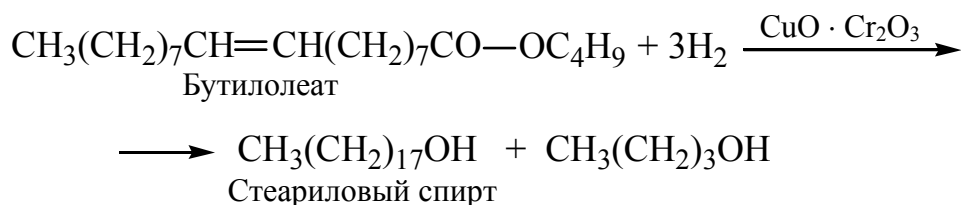
Применение высших жирных спиртов

Спирты $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ используют главным образом в производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ применяют в качестве моющих веществ, эмульгаторов, пенообразователей и пеногасителей. Высшие спирты широко используют в производстве косметических товаров, в качестве ускорителей процесса вулканизации каучука, для производства пластификаторов, ингибиторов коррозии.

Спирты $\text{C}_6\text{-C}_8$ применяют в качестве растворителей для лакокрасочных материалов, синтетических смол, используют для избирательной экстракции из водных растворов солей кобальта, ванадия, урана. Эфиры спиртов $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ применяют в производстве смазочных масел и депрессорных присадок к моторному топливу.

Промышленное получение высших жирных спиртов

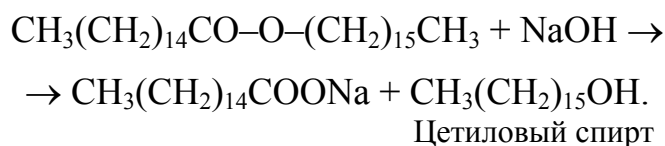
Гидрирование эфиров жирных кислот. В процессе гидрирования при температуре $240\text{-}350^\circ\text{C}$ и давлении $20\text{-}30$ МПа в присутствии медно-хромового или алюминий-цинк-хромового катализатора эфиры жирных кислот превращаются в насыщенные высшие жирные спирты. При гидрировании метиловых и бутиловых эфиров выход спиртов, соответствующих ацильным группам, превышает 95%:



Иногда в качестве сырья для гидрирования используют нерасщепленные животные жиры и растительные масла, чаще всего – кокосовое масло. Выход высших жирных спиртов при этом не превышает 85%. В настоящее время более широкое применение находит метод гидрирования свободных жирных кислот в присутствии высших спиртов. Промежуточными продуктами реакции являются сложные эфиры.

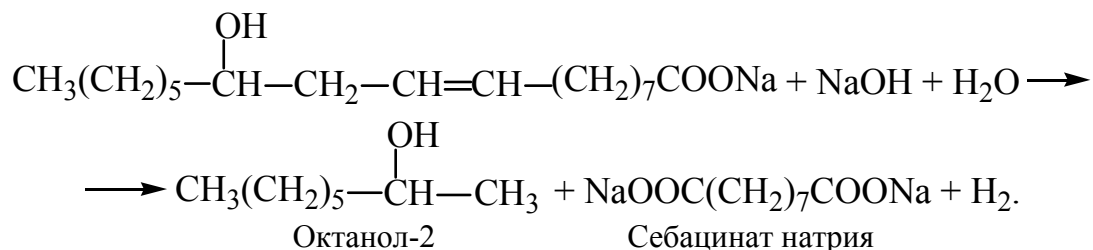
Гидролиз кашалотового жира. До середины 70-х гг. XX в. одним из основных источников высших жирных спиртов являлся кашалотовый жир. Различают две разновидности этого жира – полостной (спермацетовый) и туловищный. Первый содержит до 75% восков, преимущественно состава $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$, второй – до 60% восков.

Спирты получают омылением жира 40–45%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 180–200°C и давлении 1,2–1,5 МПа:



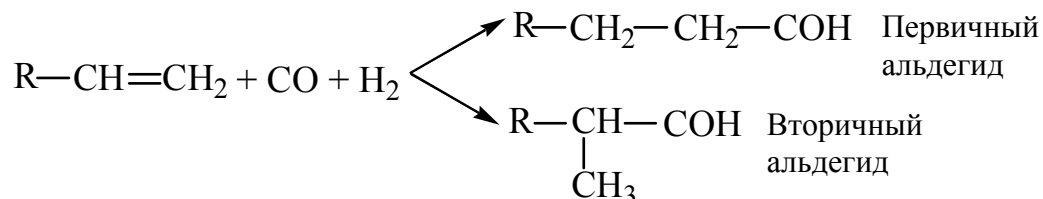
По окончании омыления из реакционной смеси (спирты и мыло) с помощью перегретого водяного пара отгоняют высшие жирные спирты при температуре 240–290°C и давлении 26–93 кПа. Остаток от перегонки (расплавленное безводное мыло) идет на приготовление моющих средств или на получение свободных жирных кислот.

Сплавление касторового масла со щелочью. При сплавлении касторового масла со щелочью первоначально происходит омыление масла с образованием глицерина и натриевой соли рицинолевой кислоты. Эта соль при нагревании с 70%-ной щелочью при температуре 250–270°C в присутствии соли свинца как катализатора разлагается с образованием вторичного каприлового спирта (октанол-2), натриевой соли себаценовой кислоты и водорода:



Выход каприлового спирта, отгоняемого из смеси с водяным паром, составляет 40–42%.

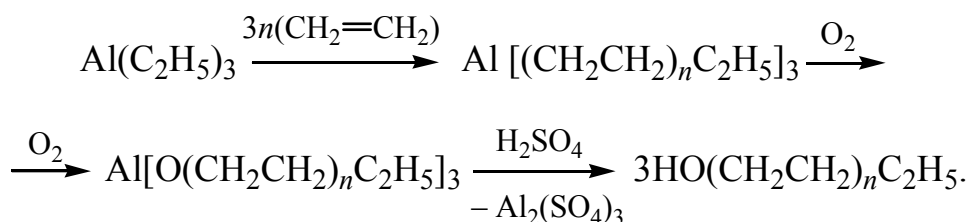
Гидроформилирование алкенов (оксосинтез). Реакция заключается в присоединении оксида углерода к непредельным углеводородам:



Сырьем для получения высших жирных спиртов являются технические олефинсодержащие фракции, получаемые полимеризацией низких олефинов, или продукты крекинга высокомолекулярных углеводородов нефти.

Для гидроформилирования алкенов применяют модифицированные кобальтсодержащие катализаторы, способствующие повышению выхода более ценных высших спиртов нормального строения. Процесс ведут при температуре 120–180°C и давлении 20–30 МПа.

Алюмоорганический синтез спиртов. Синтез включает присоединение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ к этилену, окисление полученных соединений до алкоголятов и гидролиз последних:

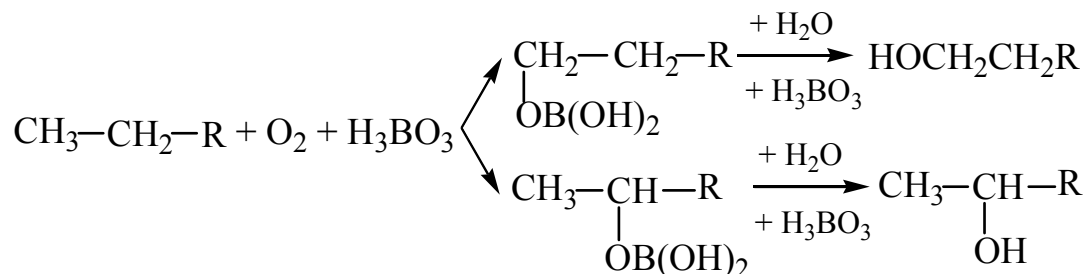


Продукты реакции – первичные спирты нормального строения с четным числом атомов углерода. Полученная смесь спиртов легко разделяется ректификацией.

Окисление насыщенных углеводородов (парафинов) кислородом воздуха. Для получения спиртов используют насыщенные углеводороды нормального строения состава C_{12} – C_{21} . Окисление воздухом проводится в присутствии борной кислоты при 160–170°C и атмосферном давлении.

При окислении с выходом 71–75% образуется смесь первичных и вторичных спиртов (главным образом, вторичных). Обра-

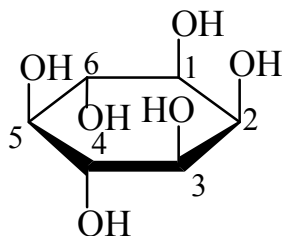
зующиеся спирты связываются борной кислотой в борнокислые эфиры, которые далее не окисляются. Полученные эфиры гидролизуют горячей водой на спирты и борную кислоту, выделенные спирты идут на очистку и дистилляцию, а борная кислота вновь возвращается в производство:



3.4. Алициклические спирты

В растительных и животных организмах часто встречаются соединения циклических шестиатомных спиртов $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$, называемые инозитами. Инозиты представляют собой производные циклогексана, каждый атом углерода в котором соединен с гидроксильной группой (1,2,3,4,5,6-циклогексангексол).

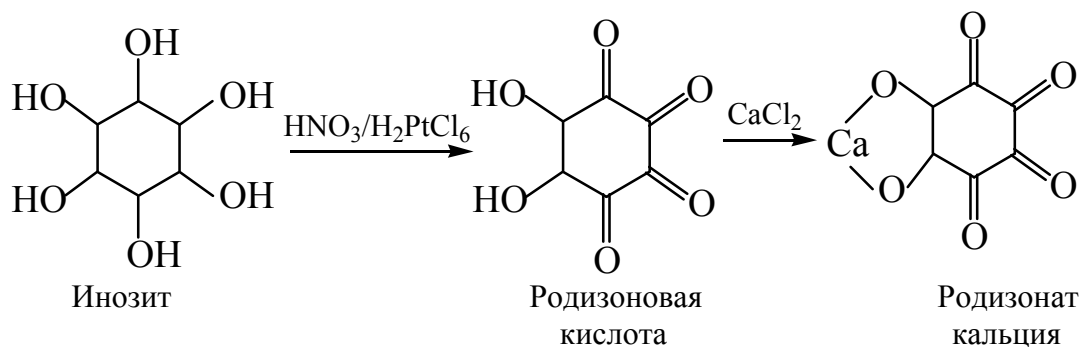
Известно восемь пространственных изомеров инозита. Наиболее распространен оптически неактивный изомер следующего строения:



Представленный изомер называется мезоинозитом и имеет температуру плавления 225°C .

Двойная кальциевомагниева соль гексафосфата мезоинозита, называемая фитин, содержится в семенах многих масличных растений. Фосфатидные производные инозита входят в состав фосфолипидов. По многим биологическим свойствам инозиты подобны углеводам и могут служить питательной средой для развития микроорганизмов.

Качественной реакцией на инозит является возникновение кирпично-красной окраски, обусловленной образованием кальциевой соли родизоновой кислоты:



Реакция происходит при выпаривании водного раствора инозита, к которому прибавляют по несколько капель азотной кислоты и растворов H_2PtCl_6 и CaCl_2 , и называется реакцией Шерера.

3.5. Аминоспирты

Некоторые сложные липиды являются производными аминоспиртов: холина, этаноламина (коламина) и сфингозина.

Холин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ по своему строению представляет собой четвертичное аммонийное основание NR_4OH , производные которого очень распространены в растительном и животном мире.

Эфир холина и фосфатидной кислоты называется лецитином и является наиболее важным компонентом фосфолипидов.

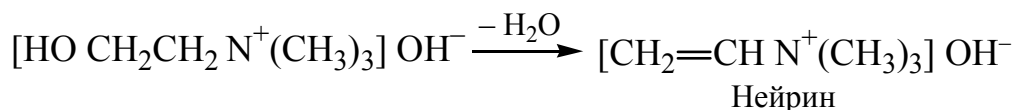
Лецитин участвует в обмене веществ, предупреждая отложения избыточного жира в печени. Холин является ростовым веществом для всех животных и многих микроорганизмов.

Уксусный эфир холина (ацетилхолин) в животных организмах играет большую роль в передаче нервных импульсов и сокращении мышц.

Холин очень гигроскопичен, поэтому его кристаллы на воздухе расплываются. Как основание холин образует соли с кислотами, поглощает углекислый газ из воздуха. Холин прекрасно растворим в воде, но не растворим в неполярных органических растворителях.

При кипячении водных растворов, а также при перегонке их при нагревании со щелочью холин распадается на этиленгликоль и триметиламин ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$).

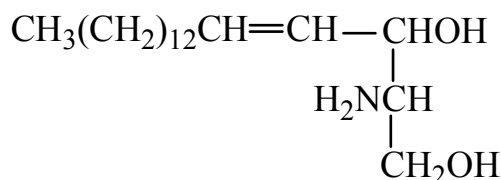
При гниении холинсодержащих веществ образуется ядовитое вещество – нейрин:



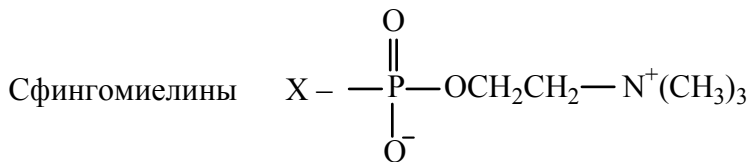
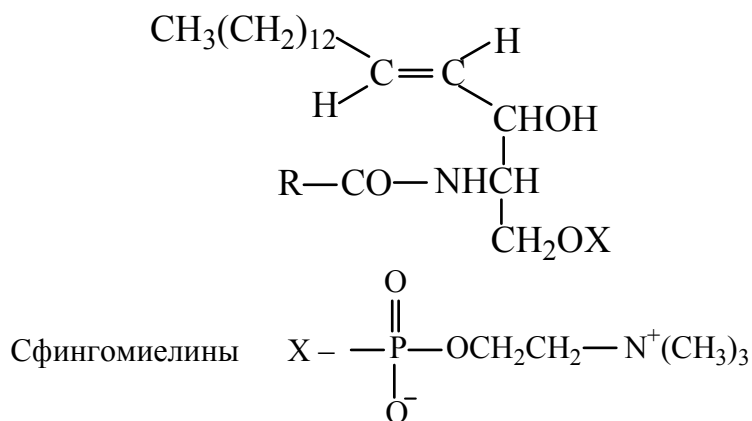
Этаноламин (коламин) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ представляет собой вязкую бесцветную жидкость с температурой кипения 171°C и запахом, напоминающим запах аммиака.

Этаноламин смешивается в любых соотношениях с водой и спиртом, плохо растворяется в неполярных органических растворителях. Химические свойства этаноламина характерны для аминов и спиртов. Как и все амины, этаноламин образует с кислотами соли, а как спирт дает сложные эфиры. Сложный эфир этаноламина и фосфатидной кислоты (фосфатидилэтанолламин) входит в состав фосфолипидов.

Сфингозин – двухатомный аминспирт – входит в состав целого ряда липидов в качестве спиртовой составляющей:



Липиды, содержащие это основание, называют сфинголипидами. Они входят в состав нервных тканей. Фосфосфинголипиды, или сфингомиелины, содержатся в костном мозге и представляют собой смешанные эфиры фосфорной кислоты и двух спиртов – сфингозина и холина:



Цереброзины X – остаток моносахарида

Ганглиозиды X – олигосахаридная цепь с остатками сиаловых кислот

Сфингозин, связанный с углеводами (моно- или олигосахаридами), образует липиды, называемые соответственно цереброзидами и ганглиозидами.

Сфингозин не растворим в воде. Растворяется в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне. Из растворов в петролейном и диэтиловом эфирах кристаллизуется в виде игл. Плавится с разложением. С кислотами образует соли.

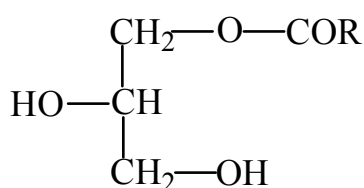
В углеводородном радикале сфингозина имеется одна двойная связь *транс*-конфигурации. При каталитическом гидрировании он присоединяет водород, при взаимодействии с бромом образует дибромид.

Качественной реакцией на сфингозин является возникновение пурпурной окраски при действии концентрированной серной кислоты в присутствии сахара.

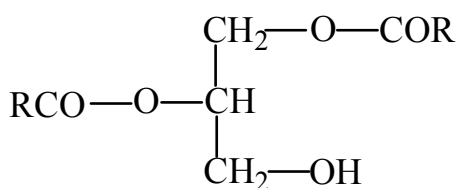
Глава 4 ГЛИЦЕРИДЫ ПРИРОДНЫХ ЖИРОВ

4.1. Классификация, структура, изомерия глицеридов

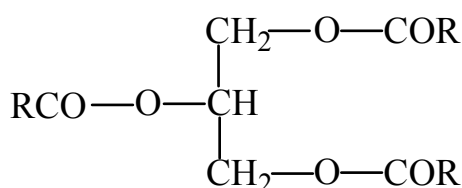
Основу растительных и животных жиров составляют сложные эфиры глицерина и жирных кислот, называемые глицеридами, или ацилглицеринами. В зависимости от числа жирнокислотных (ацильных) групп в молекуле различают моно-, ди- и триацилглицерины:



Моноацилглицерин
(моноглицерид)

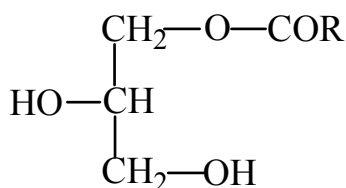


Диацилглицерин
(диглицерид)

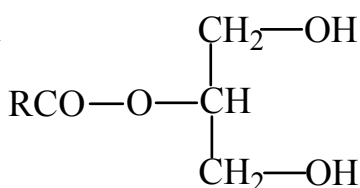


Триацилглицерин
(триглицерид)

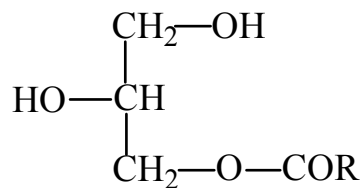
Моноацилглицерины существуют в виде трех изомеров:



1-Ацилглицерин
(α -Моноглицерид)



2-Ацилглицерин
(β -Моноглицерид)



3-Ацилглицерин
(α -Моноглицерид)

При этом 1- и 3-ацилглицерины являются оптическими изомерами и по пространственному расположению молекулы представляют собой зеркальное отображение друг друга (рис. 4.1).

Оптические изомеры имеются только у молекул с отсутствием элементов симметрии. Такая асимметрия появляется, например,

при наличии у атома углерода четырех различных заместителей. Производные глицерина асимметричны при неэквивалентности заместителей в положениях 1 и 3.

Для изображения конфигурации оптических изомеров на плоскости пользуются проекционными формулами Фишера (рис. 4.1). В этих формулах два заместителя в вершинах тетраэдра, ближайšie к наблюдателю, располагаются по горизонтальной оси, а заместители, удаленные от наблюдателя, – по вертикальной.

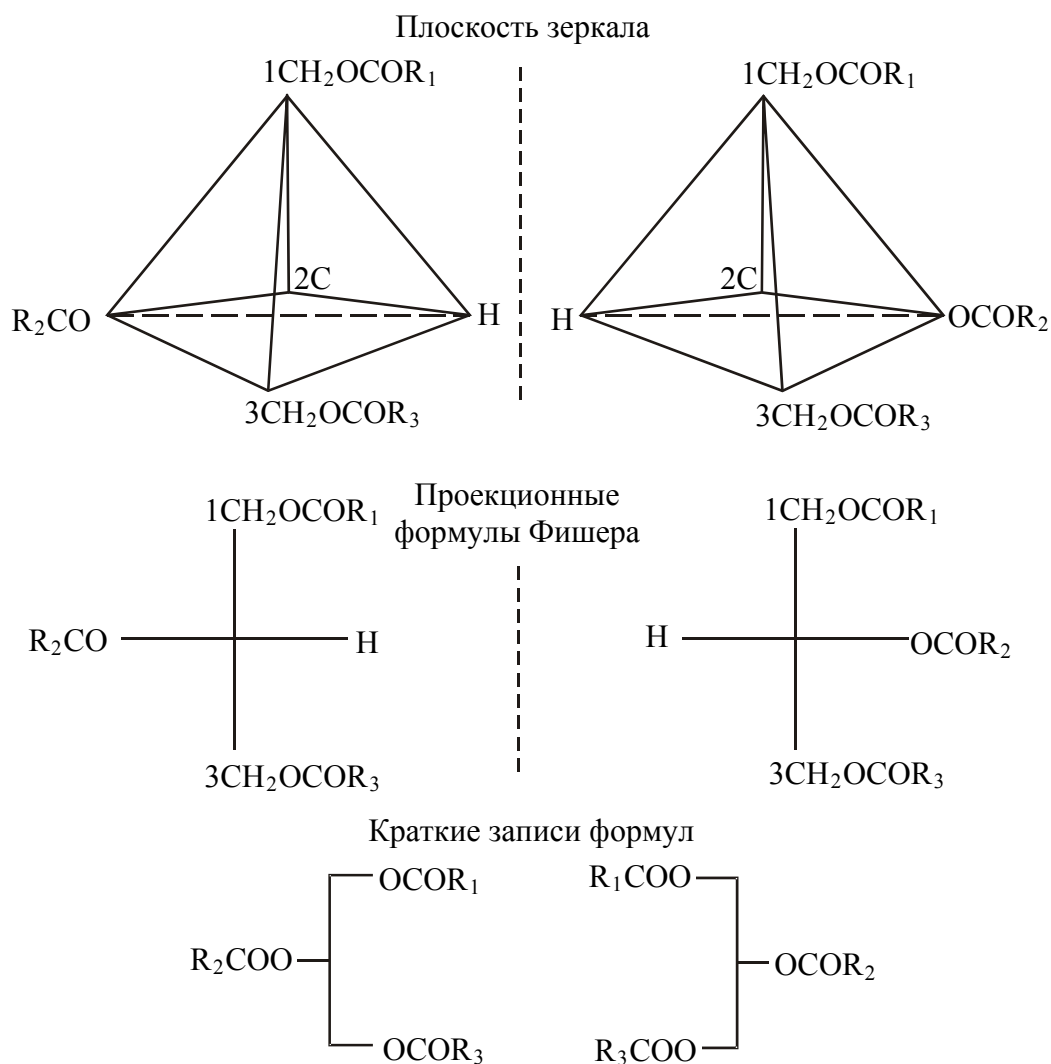
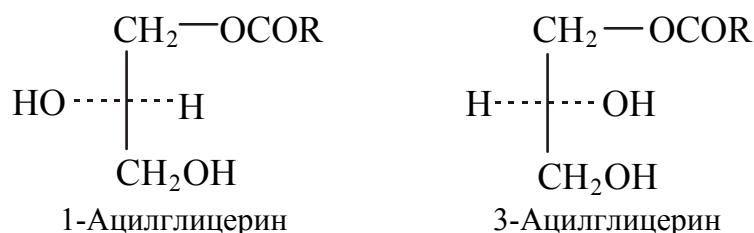


Рис. 4.1. Пространственная конфигурация молекул оптических изомеров триацилглицеринов: 1, 2, 3 – нумерация атомов углерода глицерина

Для 1- и 3-ацилглицеринов проекционные формулы Фишера имеют следующий вид:



Диацилглицерины, являющиеся производными одной кислоты, или однокислотные диглицериды, также имеют три изомера: 1,2- и 2,3-диацилглицерины являются зеркальными изомерами, или энантиомерами. Если диацилглицерины являются производными двух различных кислот, то изомеров будет 6 (в том числе 3 пары энантиомеров).

Моно- и диацилглицерины находятся в жирах в виде примесей, а основу природных жиров составляют триацилглицерины.

Для производных двух кислот возможно образование восьми различных триацилглицеринов. Например, для линолевой (Л) и олеиновой (О) кислот эти производные (в последовательной записи кислотных остатков в положениях 1, 2, 3 на рис. 4.1) будут иметь следующий состав:



При этом такие пары, как ЛЛО и ОЛЛ, а также ЛОО и ООЛ, будут энантиомерами.

Для большой группы растительных масел – подсолнечного, соевого, кукурузного, макового – суммарное содержание линолевой и олеиновой кислот превышает 85%.

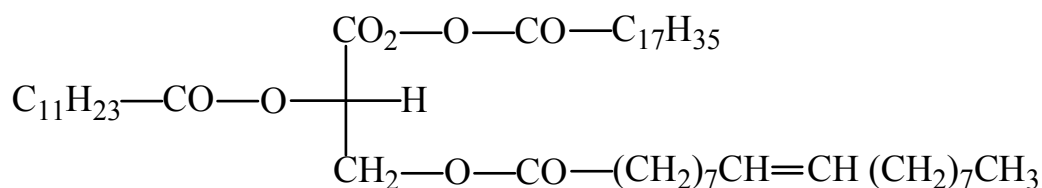
При наличии трех различных ацильных остатков существует 27 различных соединений, в том числе 9 пар энантиомеров. Из масел, у которых на долю олеиновой, линолевой и линоленовой кислот приходится около 90%, можно назвать льняное и конопляное.

Современная систематическая номенклатура (ИЮПАК) производных глицерина учитывает наличие оптической изомерии и применяет систему обозначений, основанную на стехиометрической нумерации. По этой системе символ стехиометрической нумерации *sn* входит в запись названия соединения и обозначает, что в проекции Фишера гидроксильная группа при атоме С2 глицерина расположена слева, а атомы С1 и С3 находятся соответственно выше и ниже атома С2.

В сложных эфирах остаток жирной кислоты R–CO (ацильная группа) связан с атомом углерода через атом кислорода, поэтому более строго эфиры глицерина называют О-ацилглицеринами.

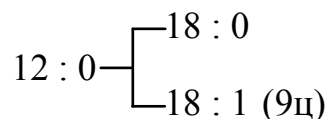
Ацильные группы, связанные с глицерином, называют в порядке возрастания числа атомов углерода в кислоте, а при одном и том же числе атомов – в порядке увеличения степени ненасыщенности. Ацильные группы циклических и разветвленных кислот в названии соединений идут позже, а кислотные остатки с функциональными заместителями (ОН, Cl, Br и др.) – в самую последнюю очередь.

Например, соединение с проекционной формулой Фишера



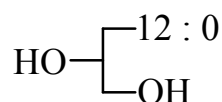
имеет название 2-О-лаурил-1-О-стеароил-3-О-олеил-*sn*-глицерин.

В краткой записи структурную формулу этого триацилглицерина представляют следующим образом:

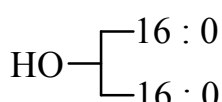


По старой рациональной номенклатуре сложные эфиры глицерина называют глицеридами.

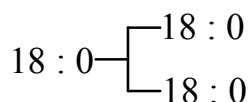
Однокислотные глицериды называют по образующей их кислоте с указанием положения и количества ацильных групп:



1-Монолаурин

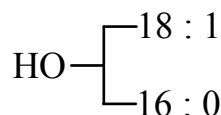


1,3-Дипальмитин

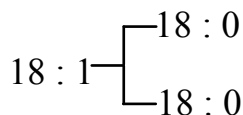


Тристеарин

Аналогично дают названия и разнокислотным глицеридам. При этом порядок записи кислотных групп идет последовательно с возрастанием числа атомов и степени ненасыщенности:



3-Пальмито-1-олеин



1,3-Дистеаро-2-олеин

4.2. Физические свойства и методы разделения глицеридов

Чистые ацилглицерины представляют собой бесцветные вещества без вкуса и запаха. Окраска, вкус и запах жиров определяются наличием в них специфических примесей, характерных для каждого вида жира.

Температуры плавления и застывания ацилглицеринов не совпадают. Это обусловлено, как и у жирных кислот, переохлаждением и наличием нескольких кристаллических модификаций.

По современным представлениям, молекулы триглицеридов в кристаллах в зависимости от ориентации кислотных групп могут иметь форму вилки (1), кресла (2) и стержня (3) (рис. 4.2).

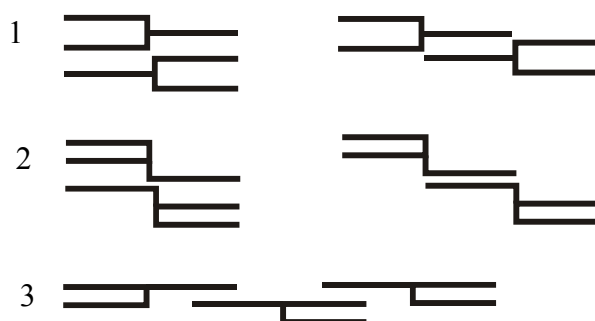


Рис. 4.2. Возможные конфигурации
и характер упаковки молекул
в кристаллах триацилглицеринов

В расплавленном шоколаде молекулы жирных кислот масла какао расположены беспорядочно и находятся в постоянном движении (рис. 4.3, *а*). Когда шоколад охлаждают без соблюдения специальных правил, молекулы образуют рыхлую структуру из нестабильных кристаллов, такой шоколад мягкий и липкий.

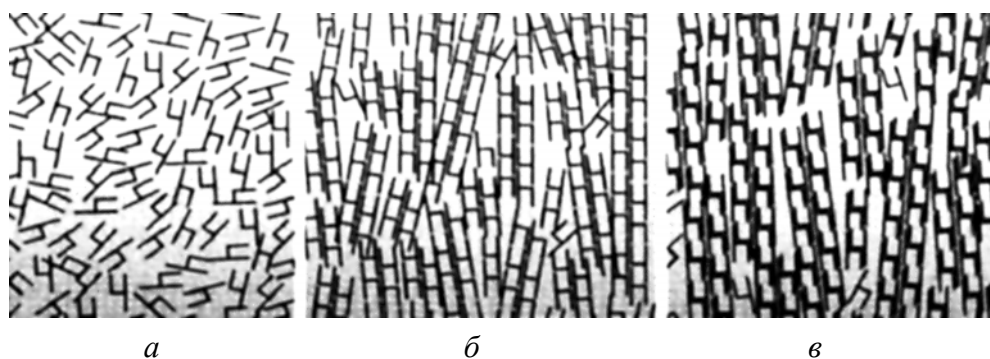


Рис. 4.3. Расположение молекул триглицеридов
в шоколадной массе при разных температурах

Если шоколад охлаждать правильно, молекулы формируют правильную структуру из стабильных кристаллов (рис. 4.3, б, в), такой шоколад твердый и хрустящий. Этому способствует операция темперирования, то есть регулируемое нагревание и охлаждение. Масло какао, содержащееся в составе шоколадной массы, обладает полиморфизмом, то есть способно образовывать шесть различных типов кристаллов с различной температурой плавления – I (17,3°C), II (23,3°C), III (25,5°C), IV (27,5°C), V (33,8°C), VI (36,3°C). Часть из них нестабильна и после образования достаточно быстро превращается в кристаллы других типов (по схеме I–II–III–IV–V–VI). Если шоколадную массу просто оставить остывать, процесс застывания будет продолжаться несколько часов. При этом шоколад будет иметь грубозернистую структуру и серый налет («жировое поседение») за счет постепенного перехода одной кристаллической формы в другую.

Для получения качественного шоколада необходимо провести контролируемое охлаждение и рост кристаллов только нужного типа – а именно формы V. Во-первых, она достаточно стабильна (переходит в тип VI, но медленно, на протяжении многих месяцев или даже лет). Во-вторых, температура ее плавления оптимальна – шоколад остается твердым при комнатной температуре, а во рту легко тает (в отличие от формы VI).

Для темперирования шоколадную массу сначала разогревают до 45°C, чтобы расплавить все кристаллические формы, а затем охлаждают одним из двух способов (рис. 4.4).

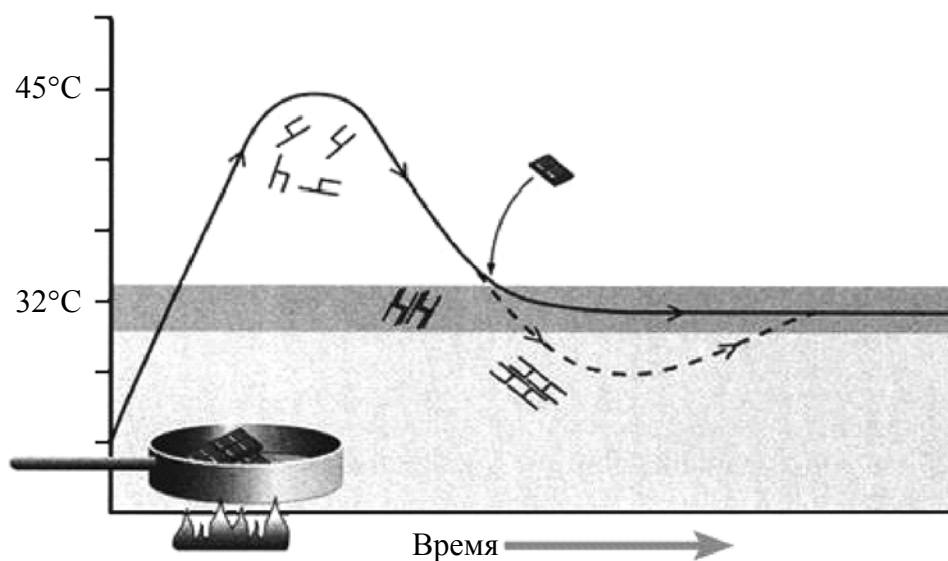


Рис. 4.4. Превращения кристаллов триглицеридов какао-масла при темперировании шоколадной массы

По первому способу весь шоколад охлаждают до 32°C и добавляют предварительно темперированный (твердый) шоколад, который послужит заправкой для кристаллизации. По второму способу (штриховая линия) часть

шоколадной массы (около 2/3) быстро охлаждают до 25–29°C (в зависимости от типа шоколада – молочный или горький) на охлаждаемом с помощью воды или льда столе. При таком шоковом охлаждении образуются все кристаллические формы. Эту полную затравок массу вновь смешивают с горячим шоколадом, температура при этом уравнивается до 30–32°C, что обеспечивает расплавление нестабильных форм (стабильные остаются). После этого можно разливать массу в формы и ставить в холодильник (для ускорения застывания) – и через пять минут шоколад нужной кристаллической формы (V) будет готов.

Физические свойства одноокислотных триацилглицеринов приведены в таблице.

Физические свойства триацилглицеринов

Триацилглицерин	Температура плавления, °С	Плотность при 80°C, кг/м ³	Показатель преломления n_D^{80}
Трилаурин	46,4	880,4	1,4334
Тримиристин	57,0	871,8	1,4369
Трипальмитин	65,5	865,7	1,4381
Тристеарин	71,5	862,1	1,4396
Триэлаидин	41,5	–	–
Триолеин	4,9	915,0*	1,4501**
Трилинолеин	–12,9	–	–
Трилинолеинин	–23,0	–	–

* При 15°C.

** При 2°C.

По данным таблицы видно, что температура плавления одноокислотных триацилглицеринов растет с увеличением числа углеродных атомов в ацильном радикале и уменьшением в нем количества изолированных двойных связей.

Температуры плавления глицеридов *транс*-ненасыщенных кислот выше, чем *цис*-ненасыщенных, т.е. зависимости температур плавления от состава и структуры триацилглицеринов сохраняются такими же, как и у соответствующих жирных кислот.

Смеси индивидуальных глицеринов либо образуют твердые растворы (смешанные кристаллы), либо дают эвтектики (механические смеси кристаллов). Эвтектическая смесь имеет температуру плавления более низкую, чем исходные компоненты. Это явление используется при проведении процесса переэтерификации жиров.

Плотность одноокислотных триацилглицеринов изменяется аналогично плотности жирных кислот, т.е. плотность уменьшается

с ростом длины цепи жирнокислотного радикала и увеличивается с увеличением числа изолированных двойных связей. Для изомеров с сопряженными двойными связями плотность выше, чем с изолированными. Наличие гидроксильных групп в жирнокислотном остатке приводит к увеличению плотности.

Показатель преломления глицеридов увеличивается с ростом молекулярной массы и степени ненасыщенности. Для изомеров с сопряженными двойными связями показатель преломления выше. С увеличением температуры на один градус показатель преломления уменьшается на 0,0003.

Вязкость однокислотных триглицеридов значительно выше, чем у соответствующих им кислот. Для соединений с меньшей молекулярной массой или с большим числом двойных углерод-углеродных связей она меньше. При нагревании глицеридов их вязкость уменьшается, особенно резко в интервале от температуры плавления до 100°C.

Растворимость глицеридов в метиловом и этиловом спиртах наиболее высокая у моно- и низкая у триацилглицеринов. Пользуясь этим свойством, можно разделить смеси моно-, ди- и триацилглицеринов. Все глицериды природных жиров растворимы в петролейном эфире, бензине, диэтиловом эфире, хлороформе, ацетоне.

Высокоплавкие глицериды растворяются в них при нагревании и выпадают в осадок при охлаждении. Глицериды оксикислот (касторовое масло) плохо растворяются в углеводородных растворителях и значительно лучше – в спиртах.

Разделение глицеридов для количественного анализа осуществляют методами бумажной, тонкослойной, газожидкостной и жидкостной хроматографии.

Наиболее эффективно триацилглицерины определяют методом жидкостной хроматографии. С этой целью микроколичества жира вводят в колонку с сорбентом. С помощью растворителя, подаваемого под высоким давлением, индивидуальные триацилглицерины последовательно вымываются из колонки и количественно регистрируются детектором. Аналогично можно количественно определять состав фосфолипидов и других примесей, содержащихся в жирах. Применение метода сдерживается дороговизной жидкостных хроматографов.

Основным промышленным методом разделения глицеридов является фракционная кристаллизация. Сущность метода состоит

в выделении из смеси наиболее высокоплавкой фракции глицеридов. Процесс кристаллизации твердой фракции глицеридов проводят либо охлаждением раствора жира в органическом растворителе, либо охлаждением жидких (расплавленных) жиров. В последнем случае процесс называется демаргаринизацией. Этот метод применяют для разделения хлопкового масла и жиров рыб и морских животных.

Демаргаринизация хлопкового масла проводится в две стадии. На первой масло охлаждают до 8–10°C и выпавшие кристаллы отделяют на фильтр-прессе. На второй стадии отфильтрованное масло охлаждают до 7–8°C и еще раз отделяют твердую фракцию. Она называется хлопковым пальмитином и используется для приготовления различных кондитерских жиров. Жидкая фракция применяется как салатное масло.

В отдельных случаях перед демаргаринизацией жиры подвергают частичной гидрогенизации или переэтерификации, что позволяет изменить их глицеридный состав и количественное соотношение между высоко- и низкоплавкими фракциями.

Выделение индивидуальных триглицеридов из растительных масел или животных жиров довольно сложно, так как близкие по составу глицериды близки и по температуре кристаллизации. В этом случае используют многократную кристаллизацию в специально подобранном растворителе.

4.3. Химические свойства глицеридов

Способность ацилглицеринов вступать в реакции с различными веществами обуславливается наличием в молекулах сложноэфирных групп и углеводородных радикалов жирных кислот. Поэтому их химические реакции можно разделить на две группы – реакции, протекающие с участием сложноэфирных групп, и реакции, протекающие с участием углеводородных радикалов.

Реакции глицеридов с участием сложноэфирных групп

Сложноэфирная группа характерна для всех сложных эфиров. С ее участием протекают реакции нуклеофильного замещения, представленные на рис. 4.5.

Гидролиз глицеридов используется в промышленности для получения свободных жирных кислот и глицерина. В присутствии

кислотных катализаторов (нефтяные сульфокислоты, серная кислота) процесс ведут при 100°C и избытке воды. В отсутствие катализаторов расщепление глицеридов проводят в автоклавах при температуре 220–225°C под давлением 2–2,5 МПа («безреактивное» расщепление).

Омыление глицеридов концентрированными водными растворами гидроксида натрия является основой процесса варки мыла. Реакцию проводят в две стадии: 1) при температуре 60–80°C до образования устойчивой эмульсии; 2) при температуре 100–105°C.

При анализе жиров взаимодействие глицеридов со щелочью используют для определения числа омыления.

Число омыления жира представляет собой число миллилитров гидроксида калия, расходуемое на омыление липидов и нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Основную массу омыляемых липидов в жирах составляют ацилглицерины, а в качестве примесей присутствуют фосфолипиды, воски и др.

Аммонолиз глицеридов (разложение аммиаком) используется для получения амидов жирных кислот. Реакция протекает в жидком аммиаке при высоком давлении и температурах 100–150°C. Катализаторами являются амиды металлов (NaNH_2 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ и др.). При атмосферном давлении реакция не идет.

Группу реакций, при которых между молекулами сложных эфиров, кислот и спиртов происходит обмен ацильных групп, приводящий к образованию новых молекул сложных эфиров, называют *реакциями переэтерификации*. К таким реакциям относятся ацидолиз, межмолекулярная и внутримолекулярная переэтерификация, алкоголиз.

Ацидолиз глицеридов представляет собой обмен ацильными радикалами между глицеридами и кислотой, *переэтерификация* – обмен ацильными радикалами между различными молекулами глицеридов (межмолекулярная переэтерификация) или обмен положений ацильных радикалов внутри одной молекулы (внутримолекулярная переэтерификация), *алкоголиз* представляет собой переход ацильных радикалов к молекуле спирта.

Указанные выше реакции протекают только в присутствии катализаторов сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl) и кислот Льюиса (BF_3 , AlCl_3 , CaCl_2 , ZnO , PbO). Реакции алкоголиза и переэтерификации еще более активно катализируются сильными основаниями (CH_3ONa , KOH).

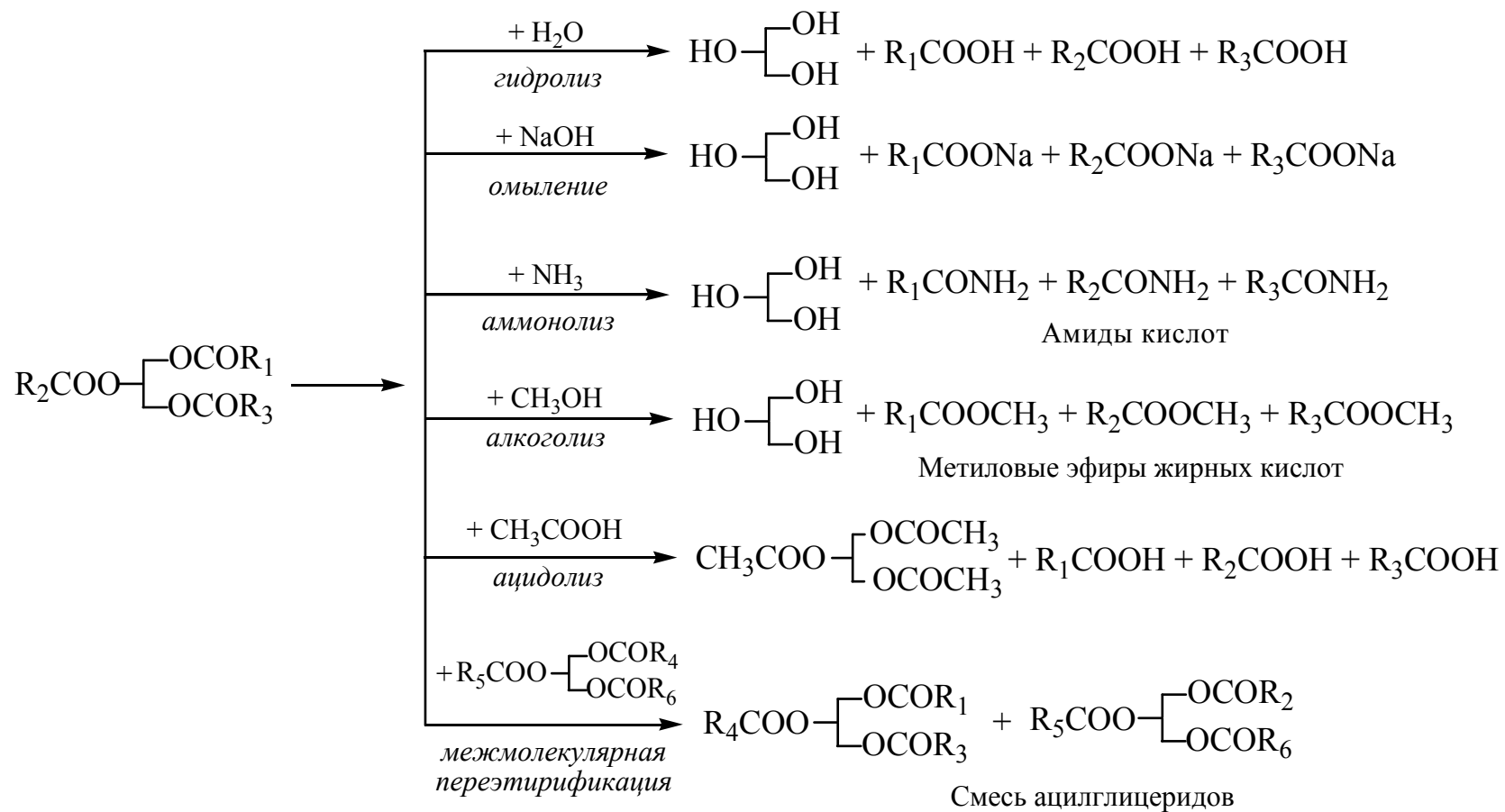
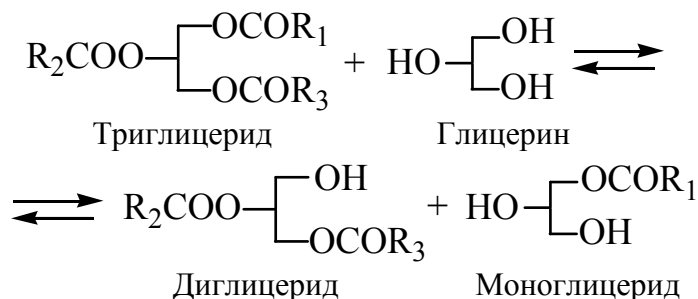


Рис. 4.5. Реакции нуклеофильного замещения

Из реакций со спиртами наибольшее значение имеет взаимодействие ацилглицеринов с метиловым спиртом (метанолиз) и глицерином (глицеролиз).

Метанолиз глицеридов проводится в присутствии метилата натрия (CH_3ONa) или гидроксида калия и используется при анализе жиров для получения метиловых эфиров жирных кислот. Газо-жидкостная хроматография смесей метиловых эфиров кислот является быстрым, точным и чувствительным методом определения жирнокислотного состава ацилглицеринов.

Глицеролиз проводят при нагревании глицеридов с глицерином при температуре $170\text{--}250^\circ\text{C}$ в присутствии щелочных катализаторов или оксидов свинца, цинка и других металлов. Глицеролиз используется для получения таких пищевых эмульгаторов, как моно- и диацилглицерины:



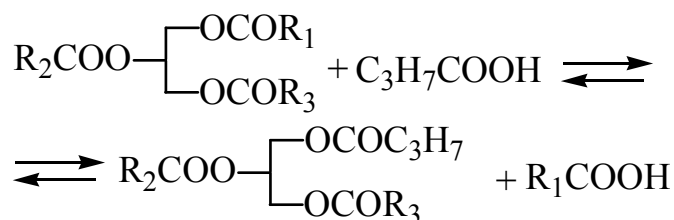
Равновесие реакции глицеролиза зависит от соотношения реагентов. Чем больше глицерина в реакционной среде, тем больше выход моноацилглицеринов. Однако увеличение соотношения глицерин : жир более чем до 3 : 1 неэффективно и не позволяет получить смеси глицеридов, содержащие свыше 53% моноацилглицеринов. Это связано с тем, что растворимость глицерина в жирах невысока (14–16% при 150°C , 22–24% при 200°C и 30–32% при 225°C), а увеличение температуры до 200°C и выше приводит к нежелательному побочному процессу – дегидратации глицерина и образованию полиглицеринов.

Максимальный выход моноацилглицеринов (около 70%) удастся получить при осуществлении глицеролиза в гомогенной среде в расплаве фенола.

Ацидолиз глицеридов осуществляют в промышленности для получения ацетатов глицерина и свободных жирных кислот.

Триацетин используется в качестве растворителя эфиров целлюлозы и глифталевых смол, моноацетин – в качестве желатинизирующего агента и эмульгатора в пищевой промышленности.

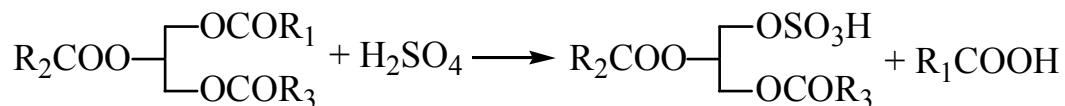
Ацидолиз позволяет вводить в молекулы триглицеридов низкомолекулярные жирные кислоты (уксусную, масляную) и за счет этого получать из высокоплавких животных жиров легче усваиваемые организмом жиры с низкой температурой плавления:



Ацидолиз проводят при 150–170°C в присутствии небольшого количества серной кислоты или трехфтористого бора.

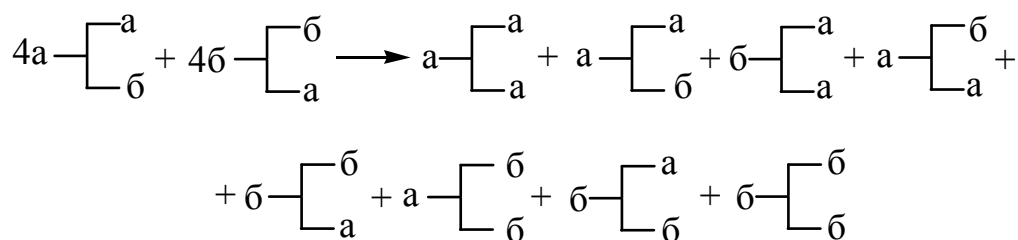
В этом процессе равновесие смещено в сторону образования эфиров низкомолекулярных кислот. Если реакцию проводят при температурах, сопровождающихся отгонкой легколетучих низкомолекулярных кислот, равновесие смещается в обратную сторону.

Повышение температуры сопровождается и повышением скорости реакции. Так, при температурах 250–300°C реакция протекает за 2–3 ч уже без катализатора, т.е. роль кислотного катализатора выполняют сами жирные кислоты. Нагревание жиров при указанных температурах с концентрированной серной кислотой приводит к замене ацильных групп глицеридов на сульфогруппу:



Переэтерификация жиров в промышленности проводится в присутствии щелочных катализаторов (CH₃ONa и C₂H₅ONa) при температурах не выше 90°C. При этом обмен ацильными группами протекает одновременно как внутри одной, так и между различными молекулами ацилглицеринов.

В зависимости от условий проведения процесса переэтерификация может быть статической или направленной. Статическая переэтерификация протекает как равновесный процесс и приводит к образованию смеси ацилглицеринов с любым возможным сочетанием ацильных групп в молекуле. Такая переэтерификация может быть представлена схемой



Увеличение числа глицеридных компонентов в переэтерифицированном жире приводит к заметному снижению температуры плавления и твердости, повышению пластичности. Поэтому в результате переэтерификации одного жира или смеси жиров различного состава можно получить продукт, обладающий новыми свойствами по сравнению с исходными. Например, смесь 40%-ного говяжьего жира и 60%-ного подсолнечного масла имеет температуру плавления 40–41°C.

При медленном охлаждении она расслаивается с выделением высокоплавкой фракции. После переэтерификации эта смесь превращается в однородный нераслаивающийся пластичный жир с температурой плавления 32–33°C, который используется при производстве маргариновой продукции.

В масложировой промышленности статистическую переэтерификацию ведут в присутствии алкоголятов натрия при температуре 80–90°C.

При снижении температуры процесса ниже уровня температуры кристаллизации одного или нескольких компонентов жировой смеси переэтерификацию удается вести как неравновесный процесс с одновременным осаждением высокоплавких глицеридов. Такая переэтерификация называется направленной. Например, при направленной переэтерификации хлопкового масла в присутствии метилата натрия при 20°C из него удается выделить около 50% фракции с температурой плавления 43–46°C и йодным числом 87,6–91,6% йода. Для жидкой же фракции йодное число составляет 122–123% йода.

Наиболее эффективно проведение направленной переэтерификации в растворителях (например, диметилцеллозольве) при температуре около 0°C.

Направленная переэтерификация используется для получения аналогов сливочного масла и масла какао.

Реакции глицеридов с участием углеводородных радикалов

К данным реакциям относятся реакции присоединения к двойной связи и реакции замещения водорода в группе $-\text{CH}_2$ в α -положении к двойной связи.

Присоединение галогенов и родана используют для определения жирнокислотного состава ацилглицеринов. Реакция присоединения родана к углеводородным радикалам, содержащим несколько двойных связей, количественно протекает только тогда, когда двойные связи разделены двумя и более метиленовыми группами. Поэтому сопоставление йодного и роданового чисел жира позволяет определить в нем суммарное содержание насыщенных, мононенасыщенных кислот и кислот с двумя и тремя метиленраздельными двойными связями.

Присоединение концентрированной серной кислоты (проба Момене) дает полуколичественные данные о непредельности жира. Чем выше поднимается температура реакционной смеси из 50 г жира и 10 см³ 96%-ной серной кислоты, тем больше число двойных связей в анализируемом жире. Так, для оливкового, подсолнечного и льняного масел, имеющих йодные числа 72–89, 119–139 и 175–200% йода, числа Момене составляют 41,5–45,0, 60–72 и 103–125°С соответственно.

Цис-транс-изомеризация глицеридов в присутствии оксидов азота, приводящая к застыванию при комнатной температуре жидких масел (элаидиновая реакция), свидетельствует о высоком содержании в маслах глицеридов *цис*-мононенасыщенных кислот, главным образом олеиновой или эруковой. Глицериды полиненасыщенных кислот – линолевой, линоленовой и др. – в этих условиях элаидиновой реакции не дают.

Присоединение водорода к ненасыщенным ацилглицеринам является наиболее важной из реакций присоединения и используется в промышленности для получения гидрированных жиров – саломасов. Реакцию проводят в присутствии высокодисперсных никелевых или никель-медных катализаторов при давлении водорода, близком к атмосферному, и температурах 170–220°С (при получении пищевых саломасов) и 200–240°С (при получении технических саломасов). Количество катализатора (по никелю) составляет 0,1–0,2%. В процессе с трудногидрируемыми жирами

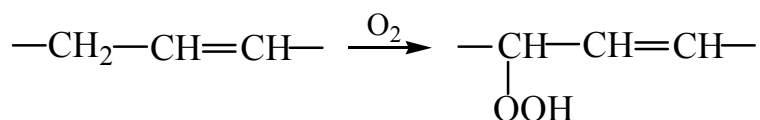
давление водорода может быть увеличено до 0,8 МПа, а количество катализатора – до 0,5%.

Расход водорода на гидрогенизацию может быть определен по разности йодных чисел исходного и гидрированного жира.

Окисление глицеридов

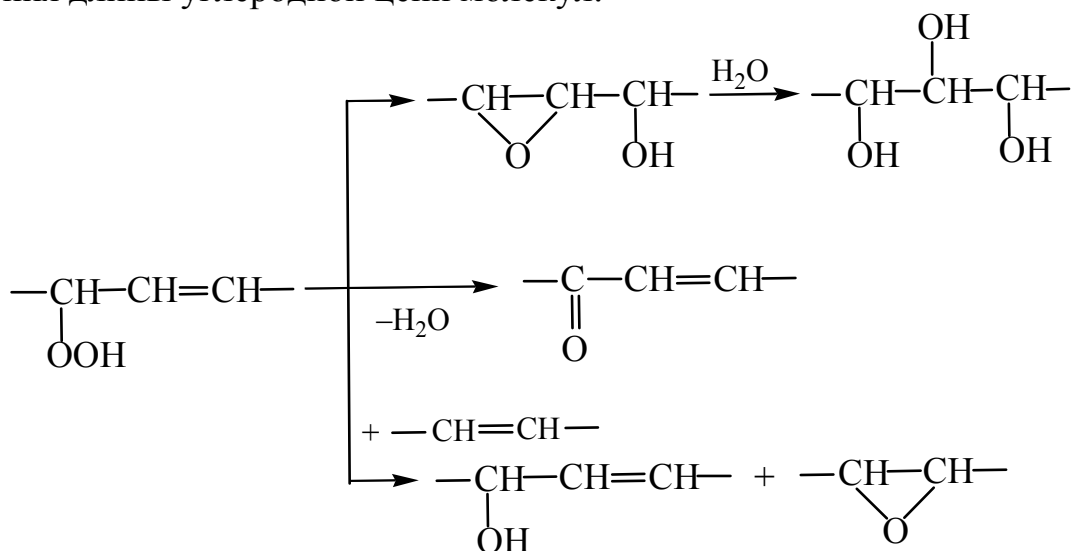
Окисление ацилглицеринов атмосферным кислородом в той или иной степени происходит при их получении, переработке или хранении. Окисление приводит к пищевой порче жиров (прогорканию и осаливанию) и сопровождается накоплением в них продуктов деструкции и полимеризации. Это нежелательный процесс при производстве пищевых и технических жиров. В то же время окисление и полимеризацию ацилглицеринов используют в промышленности для получения олиф.

Окисление – многостадийный процесс. На его первой стадии образуются гидропероксиды:

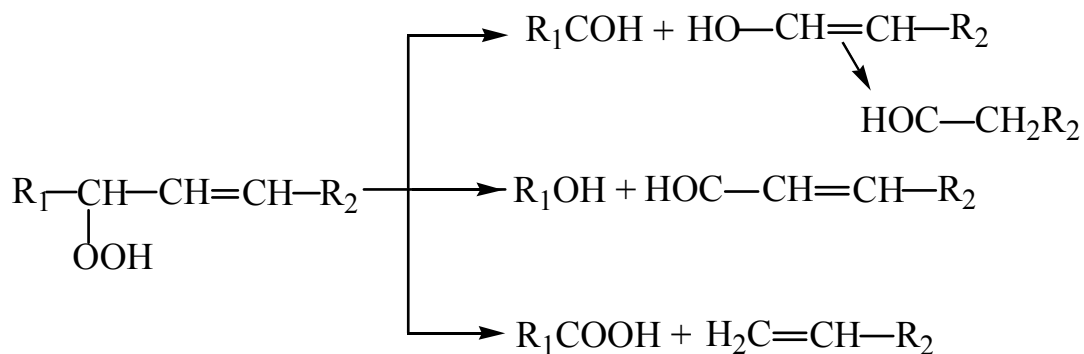


Гидропероксиды неустойчивы. Под влиянием различных воздействий они превращаются в целый ряд соединений (оксикислоты, эпокси-, оксосоединения и т.д.), называемых вторичными продуктами окисления.

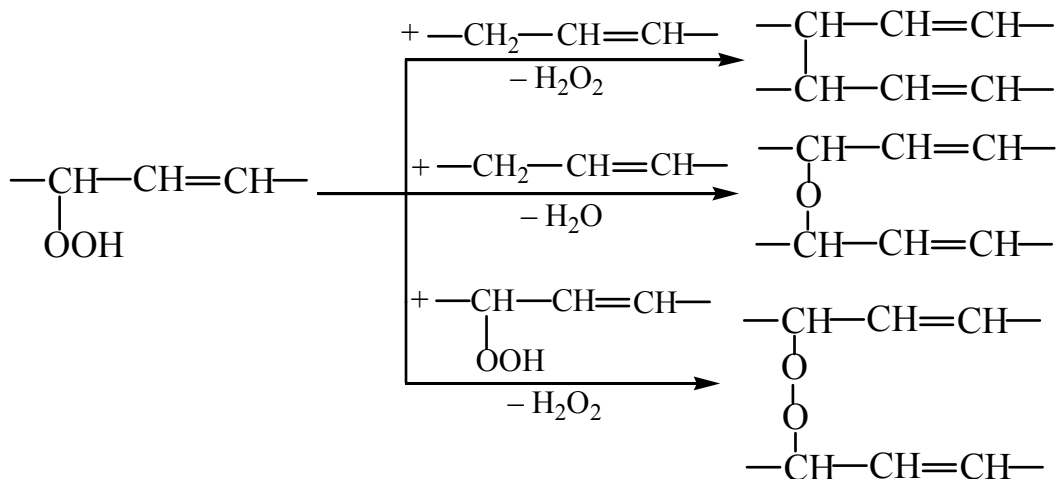
Дальнейшие превращения гидропероксидов могут быть представлены различными реакциями, протекающими как без изменения длины углеродной цепи молекул:



так и с ее разрывом (деструкцией):



Окисление сопровождается целым рядом реакций полимеризации и поликонденсации, приводящих к образованию молекул с большей длиной цепи и большей относительной молекулярной массой, чем у исходных ацилглицеринов:



Глава 5 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ЖИРОВОГО СЫРЬЯ

5.1. Вещества, сопутствующие глицеридам в жирах

Классификация

Основой растительных и животных жиров являются триглицериды высших жирных кислот (триацилглицерины). Массовая доля триглицеридов в жирах составляет 93–98%. Остальные вещества, растворенные в жире и попавшие в него в процессе маслодобывания или вытопки жира, называются сопутствующими. Сопутствующие вещества, как и триглицериды, являются составными частями растительных или животных клеток и играют важную роль в их жизнедеятельности.

К сопутствующим веществам относятся практически все (кроме триглицеридов) липиды, встречающиеся в животном сырье: простые (воски, диольные эфиры), сложные (фосфо- и гликолипиды) и их структурные элементы – свободные жирные кислоты и спирты, а также неомыляемые липиды, которые включают главным образом углеводороды терпенового ряда и их кислородсодержащие производные (спирты, простые эфиры, кетоны). Среди указанных соединений имеются витамины и другие биологически важные вещества.

Особую группу сопутствующих веществ составляют специфические вещества, характерные только для отдельного вида или для отдельных групп жиров. К таким веществам относят госсипол (для хлопкового), сезамин (для кунжутного), теобромин (для масла какао), тиоглюкозиды и продукты их расщепления (для масел семян семейства крестоцветных) и т.д.

Специфические свойства веществ используются при идентификации различных индивидуальных жиров или для обнаружения их в жировых смесях.

Содержание сопутствующих веществ в сырых жирах непостоянно и зависит от качества и состава жирового сырья и от условий извлечения из него жира. Содержание этих веществ в сыром жире обычно увеличивается при извлечении жира растворителями при высокой температуре.

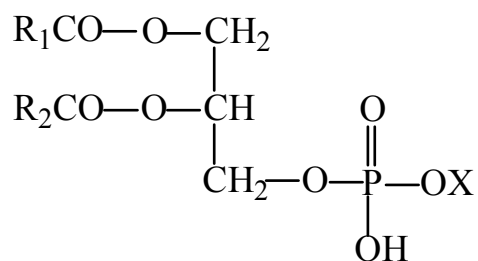
Помимо сопутствующих веществ, в процессе маслодобывания или вытопки жира в сырой жир попадают и примеси. По своей природе они могут быть органическими (для растительных масел это оболочки семян, части листьев и стеблей; для животных жиров – части тканей кожного покрова и т.д.) и минеральными (земля, камни, песок). Кроме того, примеси (чаще всего органические) могут попасть в жир в результате соответствующих условий выращивания масличных культур, переработки и хранения жира. К таким примесям относят различные пестициды, бензин (в экстракционных маслах), мыло (в жирах, рафинированных щелочью), катализаторные металлы (в гидрированных жирах). Примеси могут оказаться в жирах также из-за протекания процессов окисления, гидролиза, биологического и термического разложения, различных побочных превращений при гидрогенизации жиров и т.д.

Именно сопутствующие вещества и примеси, а не триглицериды определяют цвет, вкус и запах жиров. При этом некоторые сопутствующие вещества (например, фосфолипиды, витамины) повышают пищевую ценность жиров, наличие же других веществ (госсипол, воски и др.), наоборот, ухудшает качество и затрудняет технологическую переработку жиров.

Фосфолипиды

Классификация и состав фосфолипидов (фосфатидов). В тканях растений и животных в состав липидов входят соединения, представляющие собой сложные эфиры фосфорной кислоты. Эти соединения называют фосфолипидами. В зависимости от состава спирта, этерифицированного фосфорной кислотой, фосфолипиды разделяют на глицерофосфолипиды и сфингофосфолипиды.

К глицерофосфолипидам относят сложные эфиры глицерина, жирных кислот и фосфорной кислоты следующего состава:

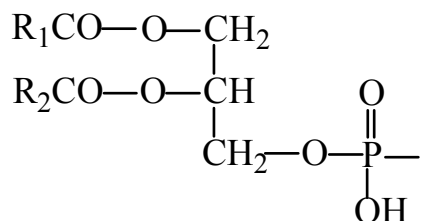


В зависимости от характера заместителя X глицерофосфолипиды подразделяют на фосфатидные кислоты, лецитины, кефалины, полиглицерофосфолипиды и фосфатидинозиты, структурные схемы которых представлены на рис. 5.1.

Фосфатидные кислоты	X = H
Лецитины (фосфатидилхолины)	X = CH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ OH ⁻
Кефалины:	
фосфатидилэтанолламины	X = CH ₂ CH ₂ NH ₂
фосфатидилсерины	X = CH ₂ — $\begin{array}{c} \text{CH}—\text{NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Полиглицерофосфолипиды:	
фосфатидилглицерины	X = CH ₂ — $\begin{array}{c} \text{CH}—\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
кардиолипины (дифосфатидилглицерины)	X = CH ₂ — $\begin{array}{c} \text{CH}—\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Фосфатидинозиты (инозиты)	X = $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \quad \text{—} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

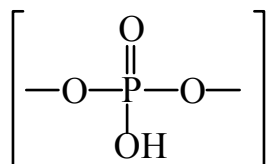
Рис. 5.1. Разновидности глицерофосфолипидов

Все указанные глицерофосфолипиды являются производными фосфатидной кислоты:

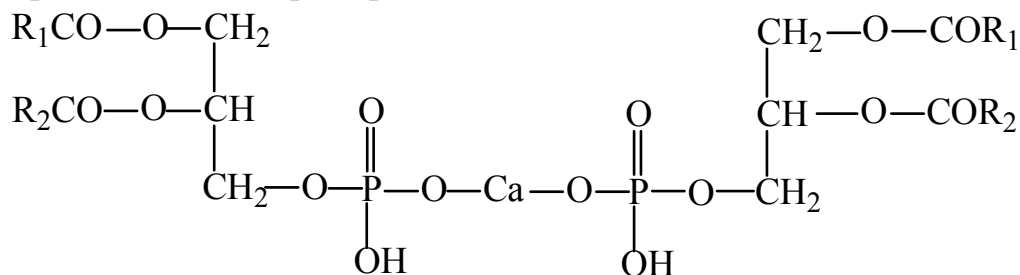


Кислотный остаток называется фосфатидильной группой или фосфатидилом, а сложные эфиры этой кислоты и спирта – фосфатидиловыми эфирами. Названия даются в зависимости от состава спирта: фосфатидилхолин, фосфатидилэтанолламин, фосфатидинозит и т.д.

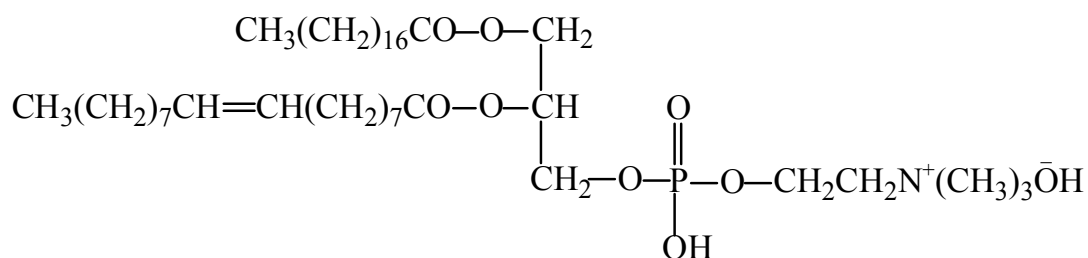
Атом водорода фосфатной группировки фосфатидиловых эфиров, структурная схема которого



сохраняет кислотный характер и может давать внутренние соли с аминогруппами спиртов (этаноламин, серин) или замещаться на атомы металлов. Поэтому многие глицерофосфолипиды (особенно фосфатидные кислоты) представляют собой соли магния, кальция, натрия и калия, например



Состав жирных кислот фосфолипидов и триглицеридов, выделенных из одного и того же жирового сырья, не идентичен. Так, в льняном масле содержится 55, а в кислотах, выделенных из фосфолипидов, – 17% линоленовой кислоты. В высокоэруковых сортах рапсового масла содержится около 60, в фосфолипидах – 11–12% эруковой кислоты. Подавляющее большинство фосфолипидов (66–78%) в своем составе имеет одну насыщенную (как правило, в положении 1) и одну ненасыщенную (в положении 2) кислоту. Типичным представителем таких фосфолипидов является стеароолеолецитин $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{NO}_9\text{P}$:



Относительная молекулярная масса стеароолеолецитина равна 806,17. Близкую молекулярную массу имеют и другие глицерофосфолипиды, поэтому массовую долю фосфолипидов в жировом сырье (в процентах) часто указывают в пересчете на стеароолеолецитин.

Содержание и состав глицерофосфолипидов в нерафинированных маслах важнейших масличных культур представлены в табл. 5.1. В процессе маслодобыывания происходит разрушение

клеточных мембран и извлечение фосфолипидов вместе с маслом. Содержание фосфолипидов в нерафинированных маслах колеблется в широких пределах и зависит не только от их содержания в семенах, но и от способов и режимов извлечения масла.

В тканях животных содержание фосфатидов также колеблется в широких пределах. В топленых жирах (говяжий, бараний, свиной) фосфатиды составляют менее 0,1%, в молочном жире (например, в сливочном масле) – 0,3–0,4%, в печени, почках, легких и сердце рогатого скота – 1,6–3,6%. Особенно высокое содержание фосфатидов в липидах мозга (около 6%) и в сухом яичном порошке (до 20%).

Таблица 5.1

**Содержание и состав глицерофосфолипидов
в нерафинированных растительных маслах**

Фосфолипиды	Содержание в масле, %					
	подсол- нечном	соевом	хлоп- ковом	рапсо- вом	льна- ном	касто- ровом
Фосфатидилинозиты	12–20*	7–30	17–27	2–12	19–31	19
Фосфатидилсерины	13–17	0–16	2–5	15–24	13–29	14
Фосфатидилхолины	16–21	18–41	21–56	24–40	18–40	18
Фосфатидилэтанолламины	15–23	13–32	13–30	10–23	12–24	16
Фосфатидные кислоты	5–12	5–13**	0–16	3–19	2–10	1
Полифосфатидные кислоты и дифосфатидилглицерины	6–14	0–14	–	0–15	–	–
Прочие	10–17	12–13	5–15	2–10	2–5	–

* В отдельных образцах до 40%.

** В отдельных образцах до 52%.

Состав фосфолипидов животных тканей отличается от состава фосфолипидов растений пониженным содержанием фосфатидных кислот и фосфатидилинозитов и более высокой долей производных аминспиртов (прежде всего холина, затем серина, сфингозина, этаноламина) и глицерина (кардиолипинов). Особенно высоко содержание в фосфолипидах животных лицетина, доля которого в таких органах, как печень и сердце, составляет 49–65%, а в желтке куриного яйца – даже 71%.

Названия групп фосфолипидов часто отражают названия тех тканей и органов, из которых эти фосфолипиды были впервые выделены:

лецитины – из яичного желтка (от греч. *lekithos* – яичный желток);

кефалины – из головного мозга (от греч. *kephale* – голова);

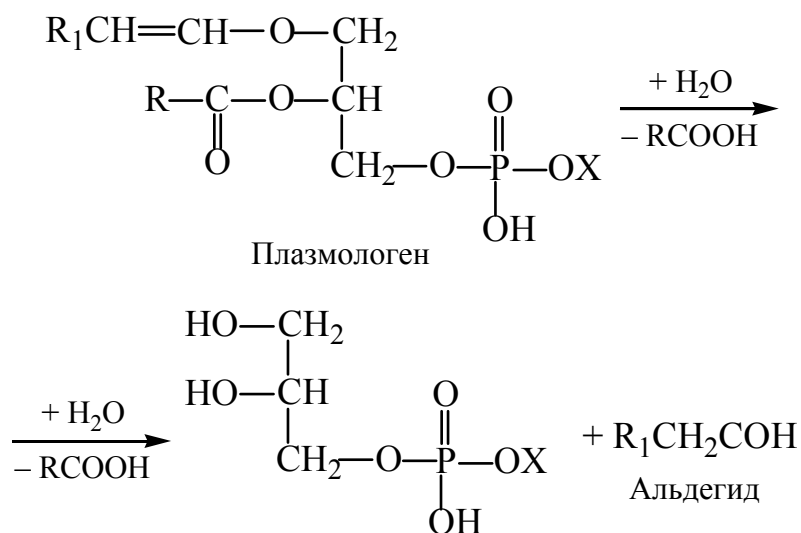
кардиолипины – из мышцы бычьего сердца;

плазмолוגены – из плазмы крови человека.

Характерной особенностью фосфолипидов, выделенных из животных тканей, является наличие в них плазмолугенов и сфинголипидов.

Плазмолугены составляют особую группу глицерофосфолипидов. В этих соединениях в положении 1 глицерина находится не остаток жирной кислоты, как в описанных выше фосфолипидах, а остаток непредельного спирта.

В процессе гидролиза плазмолугены расщепляются с образованием альдегидов:



где X = –H, –CH₂CH₂NH₂, –CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃, –CH₂CH(COOH)NH₂, –C₆H₅(OH)₅.

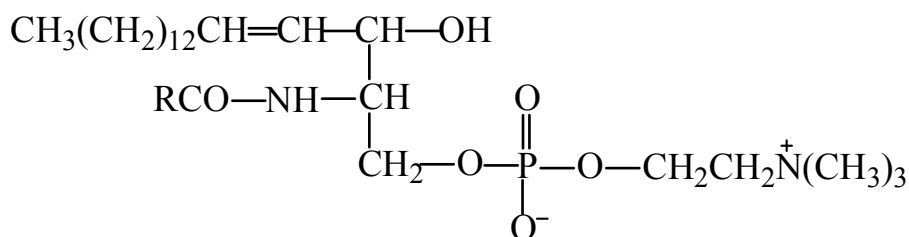
До недавнего времени плазмолугены ошибочно считали производными ацетальной формы альдегида (R₁CH₂CH(OH)–OH) и называли ацетальфосфолипидами.

В исследованных плазмолугенах во фрагменте R–CH=CH–O–углеводородный радикал R оказался насыщенным и имел прямую цепь из 14 или 16 углеродных атомов.

Наибольшее распространение имеют плазмолугены – производные этаноламина.

Плазмологены были впервые обнаружены в 1924 г. в плазме крови. Позднее определили, что они содержатся во всех органах и тканях животного организма. У крупных млекопитающих доля плазмологенов в общем содержании фосфолипидов составляет 18–24%. Особенно богаты плазмологенами головной и спинной мозг и сердце.

К *сфингофосфолипидам* относятся производные сфингозина и холина следующего состава:



В сфингомиелинах жирная кислота связана с аминогруппой сфингозина амидной связью.

В составе сфингомиелинов обнаружены стеариновая (18 : 0), лигноцериновая (24 : 0) и нервоновая (24 : 1 – 15-*цис*) кислоты.

Сфингомиелины входят в состав спинного и головного мозга, нервных тканей, печени, почек, легких и других органов.

В липидах центральной нервной системы низших позвоночных содержание сфингомиелинов составляет 1–4%, у млекопитающих и птиц – 10–12%. Нарушение обмена сфингомиелинов приводит к поражению нервной системы.

Структура и свойства фосфолипидов. Молекулы фосфолипидов состоят из двух частей с различной полярностью.

Одна часть – головка молекулы – обычно состоит из глицерина, остатков карбоксильных групп жирных кислот, аминок спирта, фосфатной группы или других полярных групп и является гидрофильной. Другая часть молекулы – ее хвост – является неполярной, гидрофобной и состоит из алифатических цепей жирных кислот или спирта сфингозина.

Несмотря на различие в составе все фосфолипиды имеют весьма близкие размеры молекул (длина около 3 нм, диаметр около 0,5 нм) и обладают сходными физическими и химическими свойствами.

Полярные группировки фосфолипидов могут связываться с полярными группами молекул белков, углеводов и с диполями воды.

Вещества, молекулы которых состоят из гидрофильной и гидрофобной (липофильной) частей, называются амфифильными. Такие соединения являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и способны к образованию стабильных коллоидных систем.

В жире (масле) фосфолипиды могут присутствовать как в виде отдельных (индивидуальных) молекул, так и в виде групп ассоциированных молекул – мицелл.

Мицеллы фосфолипидов в жире представляют собой коллоидные частицы, в которых молекулы ориентированы полярными головками внутрь частицы, образуя ее ядро, а липофильные хвосты фосфолипидов направлены в сторону жира, создавая внешний слой мицеллы (рис. 5.2, а, б).

При добавлении в жир воды ее молекулы проникают внутрь мицелл, гидратируют полярные головки молекул фосфолипидов и тем самым разрушают мицеллу. Гидратированные молекулы фосфолипидов переходят в водный раствор, где ассоциируются в новые мицеллы (рис. 5.2, в, г), в которых молекулы фосфолипидов ориентированы гидрофильными полярными головками наружу, а липофильными хвостами внутрь.

Толщина таких двуслойных мицелл около 7 нм. Последующее объединение (коагуляция) мицелл приводит к их выделению в виде осадка, называемого гидратационным осадком (фузом), или фосфатидной эмульсией.

Способность фосфолипидов присоединять воду и выделяться из жиров в виде осадка используется для очистки жиров в процессе гидратации.

Биологическая роль фосфолипидов. Фосфолипиды составляют основу клеточных мембран, осуществляющих обмен клетки с внешней средой веществами и энергией и обуславливающих внутреннюю архитектуру клетки. В частности, фосфолипиды регулируют жировой обмен в организме животных, т.е. обладают липотропным эффектом (от греч. *lipos* – жир и *tropos* – оборот). Отсутствие фосфолипидов в питании ведет к ожирению организма.

В основе клеточных мембран лежит двуслойная липидная структура, значительную часть которой составляют фосфолипиды. Примерно половина этой структуры покрыта или пронизана белками, выполняющими транспортные или обменные функции.

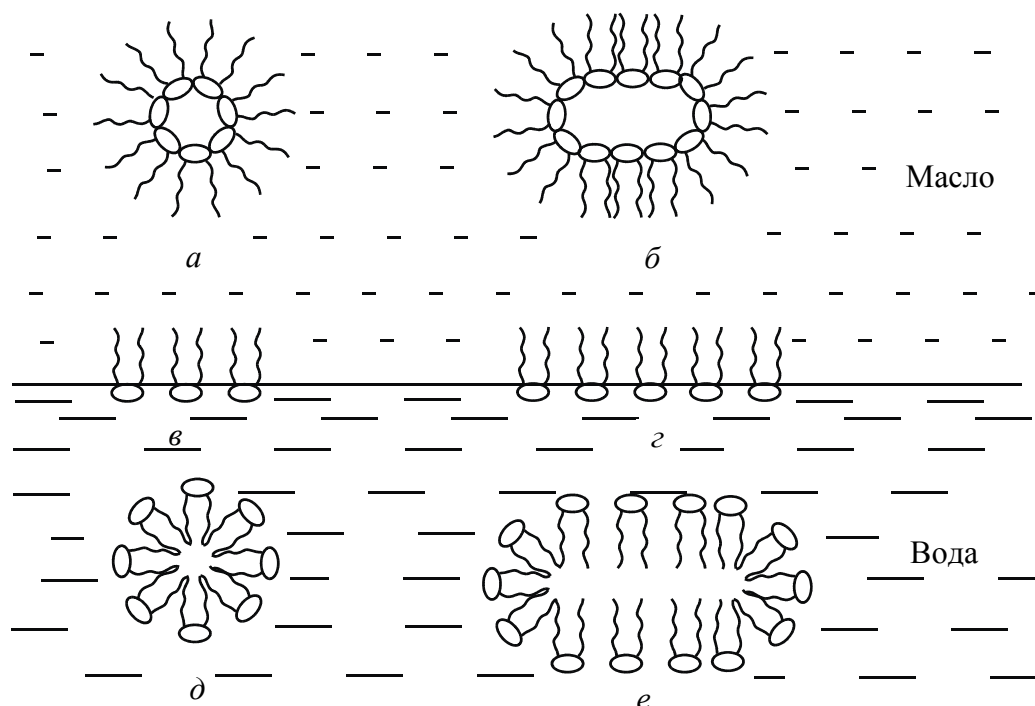
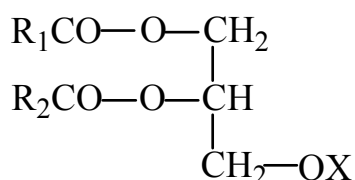
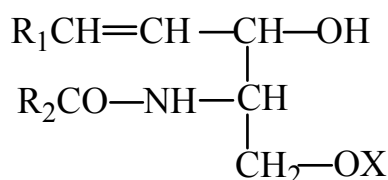


Рис. 5.2. Структура мицелл фосфолипидов в жировой и водной фазах:
a, d – сферические; *б, e* – пластинчатые;
 ориентация фосфолипидов на поверхности раздела фаз жир (масло) – вода:
в – отдельных молекул; *z* – монослоя фосфолипидов

Гликолипиды. Это соединения, построенные из углеводного и липидного фрагментов (от греч. *glykys* – сладкий и *lipos* – жир). В зависимости от природы липидного фрагмента различают глицерогликолипиды и сфингогликолипиды:



Глицерогликолипиды



Сфингогликолипиды

X – остаток углевода

Типичным представителем сфингогликолипидов являются цереброзиды, которые впервые были выделены из липидов мозга (от лат. *cerebrum* – мозг). В этих соединениях первичная спиртовая группа сфингозита связана с галактозой.

В качестве жирных кислот, связанных с аминогруппой, выступают цереброновая – 24 : 0 (2ОН), лигноцерининовая – 24 : 0, нервоновая – 25 : 1 (15ц) и оксинервоновая – 25 : 1 (15ц, 2ОН) кислоты.

Цереброзиды входят в состав нервной и мозговой ткани, а также находятся в клетках почек, селезенки и др., растворяются при нагревании в спирте, не растворимы в неполярных органических растворителях. В воде они не растворимы, но набухают, образуя прозрачный гель. Цереброзиды – твердые вещества, плавящиеся при температуре около 200°C.

К гликолипидам относятся и продукты конденсации фосфолипидов с моно-, ди- или олигосахаридами. В состав олигосахаридов в качестве структурных звеньев входят конденсированные молекулы таких моносахаридов, как арабиноза, манноза, галактоза, глюкоза.

Гликолипиды входят в состав клеточных мембран, играют важную роль в явлениях межклеточной адгезии (сцеплении клеток) и обладают иммунными свойствами. Особенно много гликолипидов в оболочке семян.

В процессе маслодобыывания часть гликолипидов переходит в масло в виде так называемых слизей. Наибольшее количество слизей обнаружено в льняном масле и масле белой горчицы.

Гликолипиды обладают свойствами дифильных молекул и поглощают воду, образуя в масле структурированные коллоидные системы – гели, каркас которых состоит из гидратированных углеводных цепей молекул гликолипидов.

Эти гели препятствуют коагуляции и осаждению фосфолипидов в процессе гидратации масел. Поэтому при очистке масел от фосфатидов иногда применяют технологические приемы, приводящие к разрушению молекул гликолипидов. Для этого используют обработку масел водой (паром) при 100–130°C или водным раствором кислоты (чаще всего H_3PO_4). В обоих случаях происходит гидролиз гликолипидов с разделением липидов и углеводной части молекулы. При этом цепь олигосахаридов может гидролизываться на три-, ди- и моносахариды.

Неомыляемые липиды

При нагревании со спиртовым раствором КОН триацилглицерина омыляются, превращаясь в калиевые соли жирных кислот (мыла) и глицерин. Аналогично протекает реакция с глицерофосфолипидами и глицерогликолипидами. Образующиеся продукты омыления – калиевые мыла, калия фосфат, глицерин, углеводы, аминспирты и т.д. – растворимы в спиртовом растворе и не экстрагируются из него петролейным эфиром.

К неомыляемым липидам часто относят находящиеся в природных жирах и растворимые в них вещества, которые извлекаются петролевым эфиром из водноспиртового раствора (или эмульсии) продукта омыления жира.

В эту группу входят углеводороды и их окси- и оксопроизводные: спирты, простые эфиры, альдегиды и кетоны.

Неомыляемые липиды включают не только свободные высокомолекулярные спирты, но и спирты, образовавшиеся в результате разложения щелочью таких сложных эфиров, как воски (высшие жирные спирты, стерины), сфинголипиды (спирт сфингозин), хлорофиллы (спирт фитол).

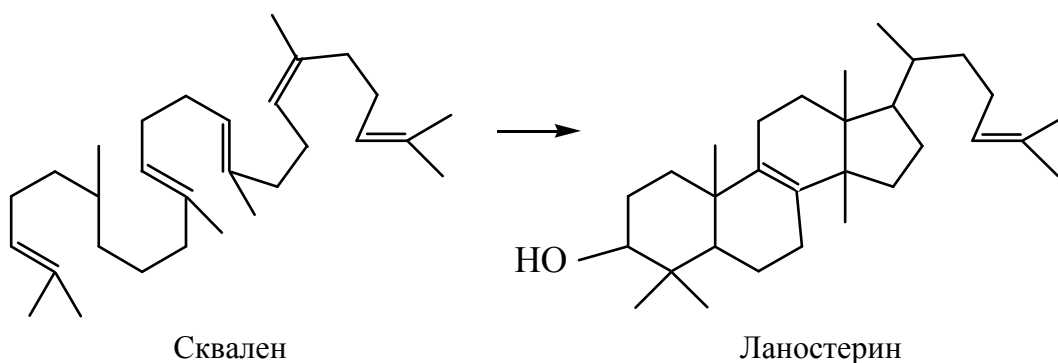
Углеводороды. Содержание углеводородов в растительных маслах невелико и для подавляющего большинства масел составляет всего 0,0004–0,04% (или 0,4–40,0 мг в 100 г). В кокосовом и пальмоядровом маслах содержание углеводородов составляет 0,4 мг в 100 г, оливковом – 0,7, арахисовом, подсолнечном, хлопковом – 20–40 мг в 100 г.

В топленых животных жирах (бараньем, говяжьим, свином) углеводороды практически отсутствуют, а в жирах морских животных и рыб их содержание может составлять до десятков процентов. Так, жир печени акулы содержит до 84% углеводорода сквалена $C_{30}H_{50}$.

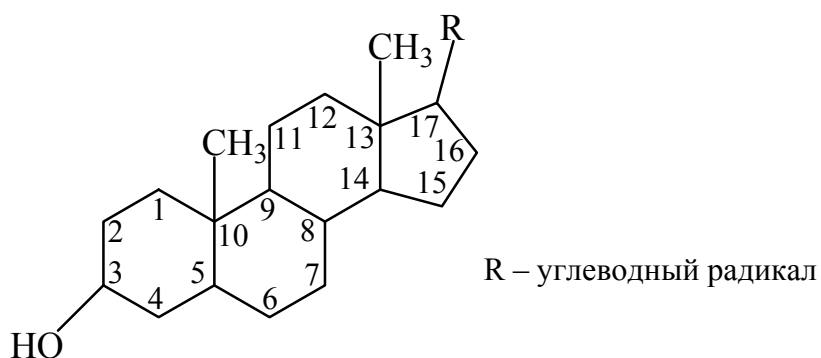
В составе сопутствующих жирам углеводородов находятся насыщенные и ненасыщенные соединения состава C_{10} – C_{40} , часть которых имеет нормальное строение (до 35% массы), а основная масса (более 65%) – разветвленную или циклическую структуру. Большинство углеводородов относится к терпенам – соединениям, молекулы которых построены из изопреновых $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ звеньев. При этом монотерпены C_{10} состоят из двух изопреновых звеньев, дитерпены C_{20} – из четырех, тритерпены C_{30} – из шести и т.д.

Наиболее важными представителями терпенов в составе сопутствующих жирам углеводородов являются сквален – $C_{30}H_{50}$ (тритерпен) и изомерные каротины – $C_{40}H_{50}$ (тетратерпены). Все каротины содержат углеводородную цепь, состоящую из 10–11 сопряженных связей $C=C$ и обуславливающую оранжевую или красную окраску этих соединений.

Сквален – жидкий углеводород с очень низкой ($-75^{\circ}C$) температурой застывания и плотностью 859 кг/м^3 (при $15^{\circ}C$). В организме сквален превращается в тетрациклическое производное ланостерин и далее – в холестерин:



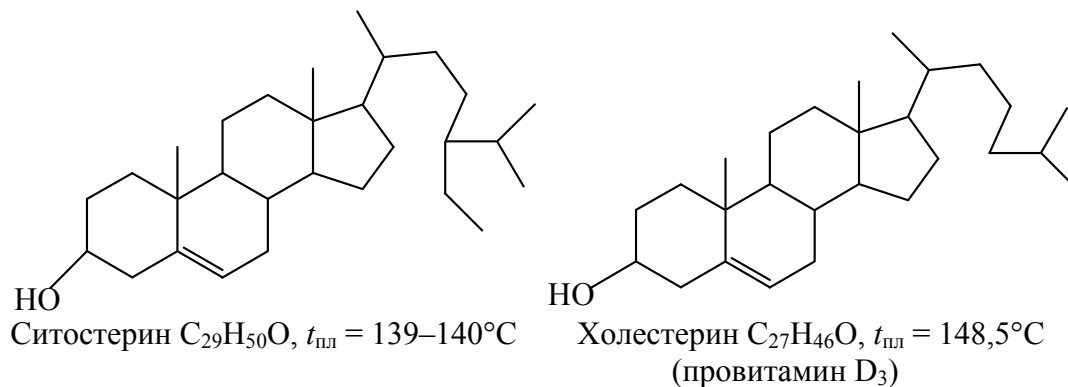
Спирты. Среди сопутствующих жирам неомыляемых липидов самое важное место занимают циклические спирты *стерины*, или стеролы, имеющие общую структуру из четырех конденсированных колец с указанной в схеме нумерацией атомов углерода:

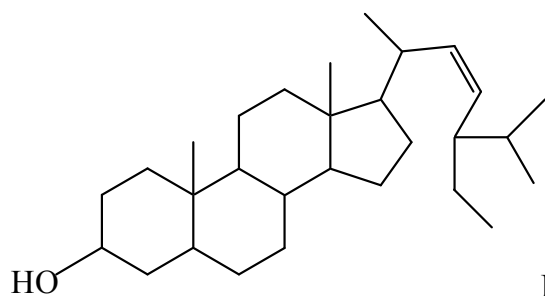


По происхождению стерины принято делить:

- на зоостерины, содержащиеся в животных жирах, к ним относятся холестерин, метахолестерин, ланостерин, агонстерин;
- фитостерины, являющиеся спутниками всех растительных масел, – ситостерин, кампестерин, стигмастерин;
- микостерины, содержащиеся в плесневых и дрожжевых грибах, – эргостерин.

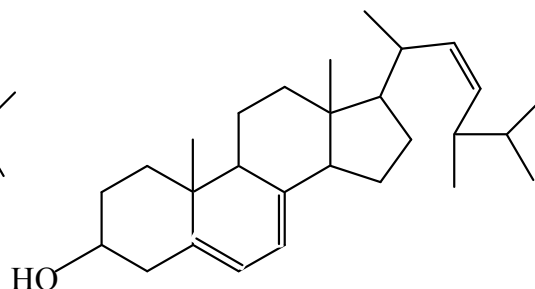
Стерины имеют следующую структуру:





Стигмастерин $C_{29}H_{48}O$

$t_{пл} = 169-170^{\circ}C$



Эргостерин $C_{28}H_{48}O$ (провитамин D_2)

$t_{пл} = 163^{\circ}C$

Стерины являются постоянной составной частью каждого природного жира.

В животных жирах (бараньем, говяжьим, свином и жире коровьего молока) стерины находятся в свободном состоянии в количестве 0,03–0,12%. В растительных маслах стерины содержатся не только в свободном состоянии, но и в виде эфиров жирных кислот, называемых стеридами. Содержание и состав стеринов растительных масел представлены в табл. 5.2. Количество стеринов в растительных маслах довольно высоко и для ряда масел (кунжутное, облепиховое, кукурузное, рапсовое) может превышать 1%.

Таблица 5.2

Содержание и состав стеринов растительных масел

Масло	Массовая доля стеринов, %	В том числе, %			
		ситостерин	кампестерин	стигмастерин	4-метилстерины
<i>Высыхающие масла</i>					
Льняное	0,45–0,64	37–55	19–25	6–8	11–34
Перилловое	0,40–0,50	40–49	21–28	9–15	–
<i>Полувывсыхающие масла</i>					
Кунжутное	1,00–1,03	29–45	10–11	3–8	40–41
Кукурузное	0,9–1,0	54–66	14–20	4–7	8–11
Подсолнечное	0,47–0,77	37–50	4–16	6–14	25–40
Сафлоровое	0,37–0,38	39–55	10–15	5–13	5
Соевое	0,41–0,77	41–58	17–23	9–22	9–17
Хлопковое	0,39–0,63	78–87	3–5	1–2	6–10
<i>Невысыхающие масла</i>					
Арахисовое	0,26–0,27	52–69	10–17	6–12	7–8
Горчичное	0,75	45–54	34–36	1–3	–
Облепиховое	0,98–1,22	80–88	2–3	–	1,6–2,0
Оливковое	0,12–0,34	59–83	1–5	1–3	6–16
Рапсовое	0,55–1,14	53	24	3	3,5

Масло	Массовая доля стеринов, %	В том числе, %			
		ситостерин	кампестерин	стигмастерин	4-метилстерины
Какао	0,10–0,32	55–64	20–28	6–8	6–10
Кокосовое	0,22–0,25	39–70	6–7	12–18	8–9
Пальмовое	0,10–0,30	32–64	8–21	5–11	13–40
Касторовое	0,25–0,28	40–54	9–12	20–26	7

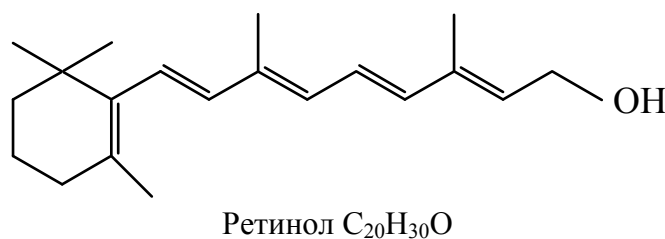
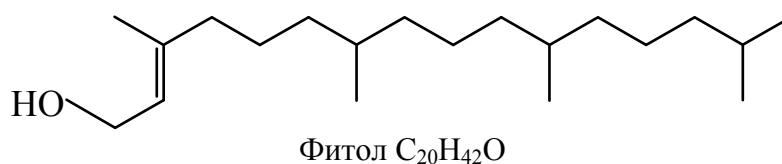
Присутствие стеринов может быть обнаружено в жирах с помощью цветной реакции Заиковского. При действии 92%-ной серной кислотой раствор жира в хлороформе при наличии стеринов окрашивается в кроваво-красный цвет, а выпавший на дно слой серной кислоты приобретает слабо-зеленую флуоресценцию. При помощи этой реакции можно обнаружить в растворе 0,001% холестерина.

Стерины в организме животных выполняют роль различных стероидных биорегуляторов (половые гормоны, витамины группы D, сапонины) и вместе с фосфолипидами участвуют в образовании клеточных мембран.

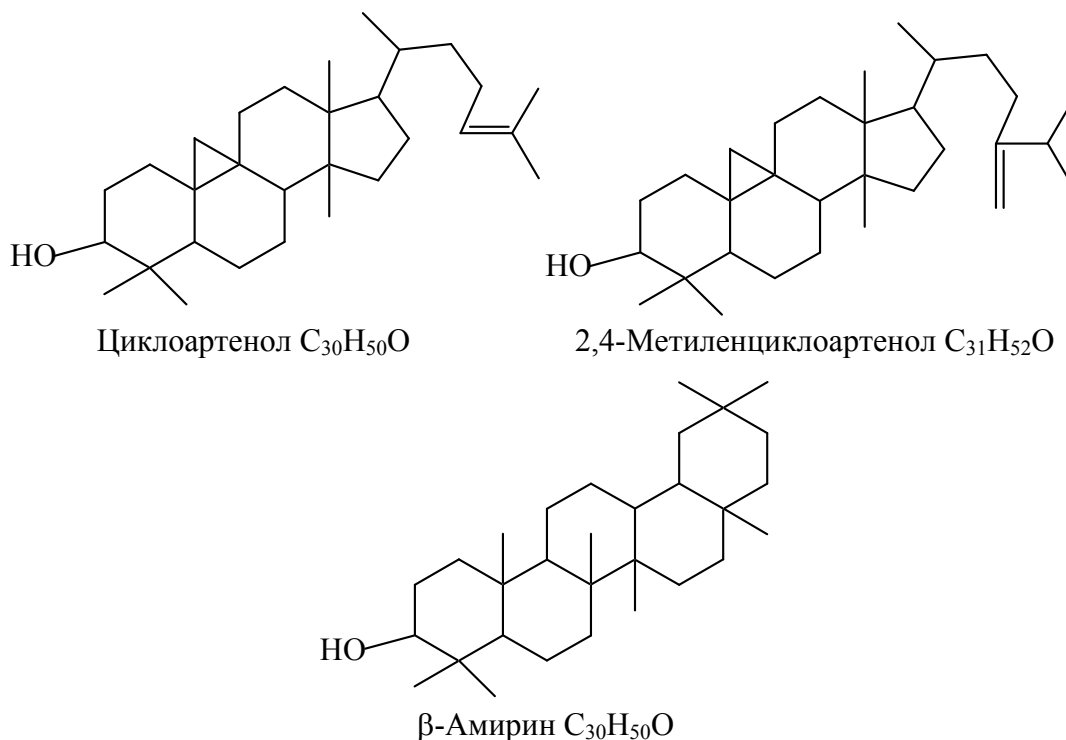
У высших животных стерины синтезируются в печени, а также содержатся в крови, клетках спермы, кожном жире и т.д. Стерины действуют в организме как переносчики высших жирных кислот, образуя с последними сложные эфиры (стериды).

В растениях масличных культур стеринов больше всего содержится в пыльце и семенах. В химико-фармацевтической промышленности стерины (холестерин, ситостерин, эргостерин) используют для получения стероидных гормонов и витамина D.

Терпеновые спирты, встречающиеся в жирах, относятся к группам дитерпенов (C_{20}) и тритерпенов (C_{30}). Из дитерпенов наибольшее значение имеют фитол, ретинол (витамин А):

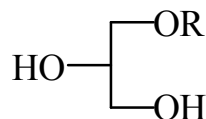


По своим свойствам тритерпеновые спирты во многом напоминают стеринны, т.к. имеют схожее строение:



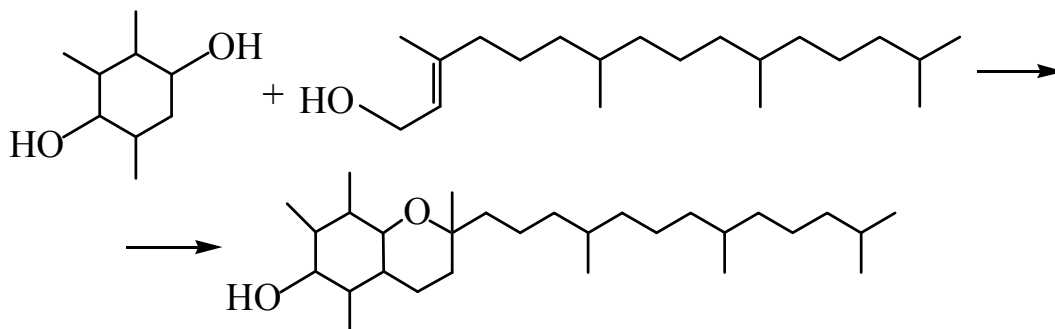
Общее содержание тритерпеновых спиртов в большинстве растительных масел составляет 0,02–0,10%. Наибольшее количество этих спиртов (0,1–0,4%) обнаружено в льняном, перилловом, кунжутном, оливковом и рапсовом маслах.

Простые эфиры. К группе простых эфиров глицерина и высших жирных спиртов относятся церолы, встречающиеся в неомыляемых веществах, выделенных из жиров печени акул и скатов. Из-за наличия гидроксильных групп церолы называют спиртами. В жирах церолы находятся сравнительно редко. Строение церолов можно отразить схемой



где R – селамиловый $((\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3)$, батилловый $((\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3)$ или чимиловый $((\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3)$ спирты.

Продукты конденсации фитола с метилзамещенными гидрохинонами – токоферолы – можно рассматривать как циклические простые эфиры:



Витамины. Слово «витамин» произошло от лат. *vita*, что значит «жизнь». Витамины – это низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, необходимые для осуществления жизненно важных биохимических и физиологических процессов в живых организмах.

Человек и животные не синтезируют витамины или синтезируют их в недостаточном количестве и поэтому должны получать их с пищей. Основным источником витаминов – растения, в которых наряду с витаминами содержатся и провитамины – вещества, превращающиеся в витамины в животном организме.

Витамины можно подразделить на две группы – водорастворимые и жирорастворимые. В жирах встречаются только жирорастворимые витамины, так называемые липовитамины – А, D, Е и К.

Витамин А (ретинол) является полиненасыщенным сопряженным дитерпеновым спиртом состава $C_{20}H_{30}O$ с температурой плавления $7-8^{\circ}C$. Его называют витамином роста. Недостаток этого витамина в организме ведет к потере остроты зрения в ночное время, нарушению половых функций и к слабой сопротивляемости организма инфекционным заболеваниям.

В растениях витамин А не обнаружен и встречается исключительно в тканях животных. Особенно богат им жир печени морских животных и рыб (20–30 мг в 100 г).

В организме животных витамин А образуется из каротина (провитамина А) под действием фермента липоксигеназы:

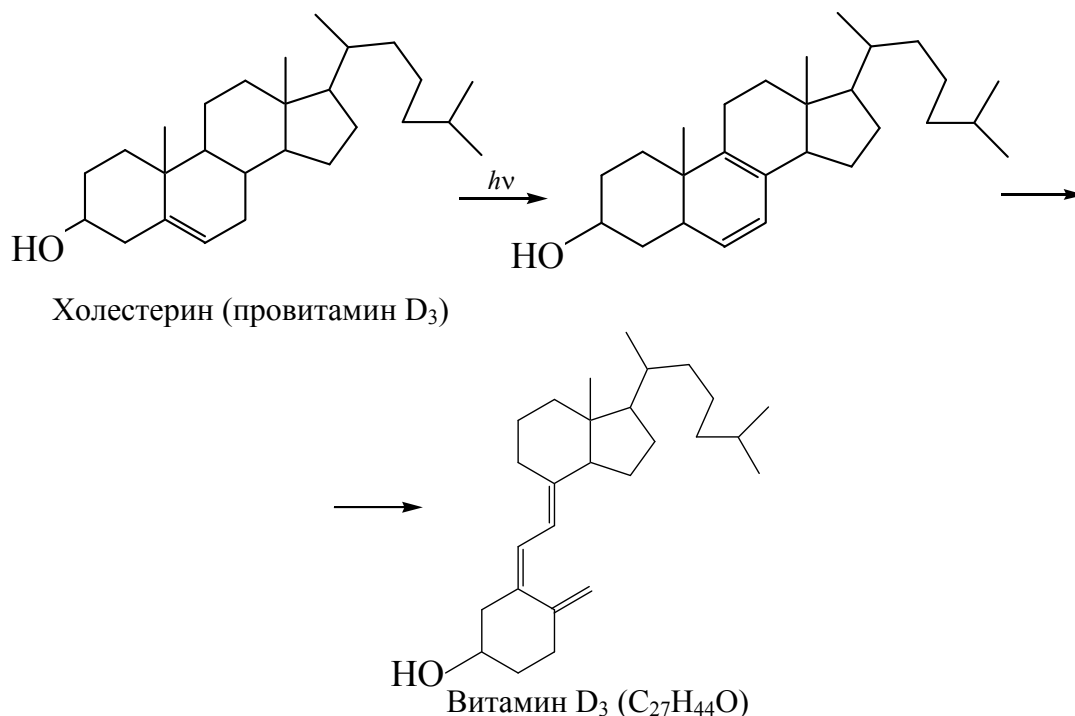


Содержание каротинов во многих растительных маслах достигает 30–70 мг в 100 г, или 0,03–0,07%. Суточная потребность взрослого человека в витамине А составляет 0,4–0,7 мг, детей – 1 мг, причем не менее 1/3 этого количества должно поступать в организм в виде β-каротина.

Витамин А благодаря наличию сопряженных двойных связей легко вступает в различные реакции. Он легко окисляется кислородом воздуха и гидропероксидами, насыщается водородом в процессе гидрогенизации жиров и теряет при этом свою биологическую активность. Растворы щелочи заметного влияния на витамин А не оказывают.

К группе *витамина D* относятся природные соединения, регулирующие в организме обмен кальция и фосфора и обладающие антирахитическим действием.

Известны витамины D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ и др. Они близки по биологической активности, но различаются строением молекул и происхождением. Особенно много витаминов группы D в жире печени морских рыб, сливочном масле и молоке в летний период. В растительных тканях (особенно в маслах) содержатся преимущественно провитамины D, относящиеся к группе стероидов. Превращение провитаминов D в витамины происходит под влиянием ультрафиолетовых лучей:



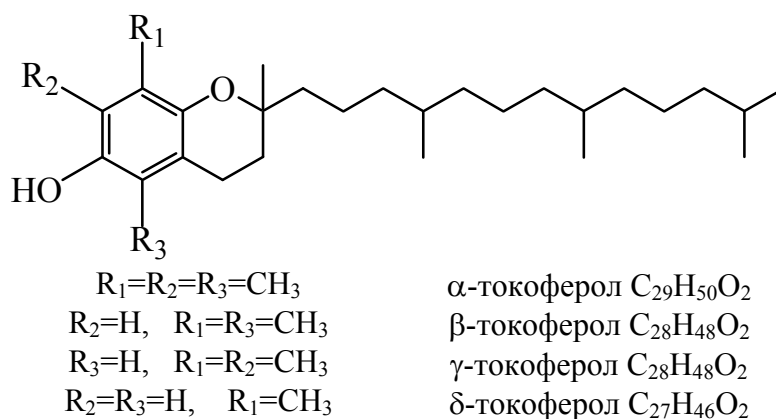
Для жизнедеятельности человека наиболее важны витамины D₂ и D₃. Витамин D₂ получается путем фотохимической реакции из эргостерина. Реакция идет аналогично превращению холестерина в витамин D₃.

Потребность человека в витамине D составляет около 10 мкг в сутки при достаточном обеспечении фотохимического синтеза D₂ и D₃ в коже.

В дозах, существенно превышающих физиологическую потребность, витамины D₂ и D₃ высокотоксичны. Они вызывают избыточную кальцификацию органов и тканей, что ведет к необратимым нарушениям их функций и в наиболее тяжелых случаях к летальному исходу.

Витамины группы D не устойчивы к действию высоких температур и при нагревании выше 180°C переходят в физиологически неактивные соединения.

Витамины группы E (токоферолы) участвуют в воспроизводительной функции. При их недостатке в организме у самцов нарушается образование сперматозоидов и происходит перерождение семенных желез, а у самок наблюдается бесплодие или преждевременные роды. Витамины E представляют собой гетероциклические производные спирта фитола. Известно 8 модификаций витамина E, в жирах найдено четыре – α, β, γ, δ:



Богаты витамином E растительные масла, а в животных жирах этого витамина мало (около 1 мг в 100 г говяжьего жира и 2–4 мг на 100 г жира коровьего молока). В рыбьем жире витамин E не обнаружен. Много токоферолов в зародышах злаков, яичном желтке, салате, шпинате и зеленых частях растений.

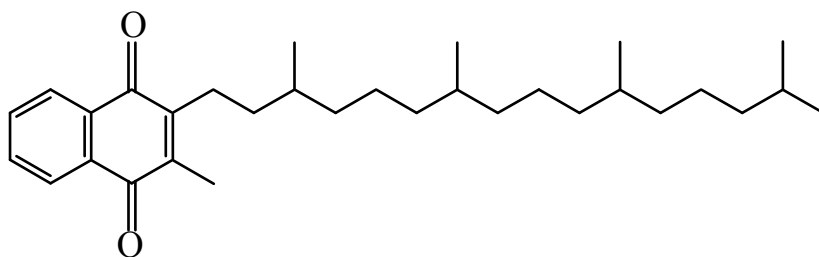
Биологическая активность наиболее высока у α-токоферола. При переходе к β-, γ- и δ-изомерам она резко снижается.

Токоферолы представляют собой бесцветные, вязкие, маслоподобные вещества, застывающие при температурах около 0°C. Они растворимы в жирах и органических растворителях и не растворимы в воде.

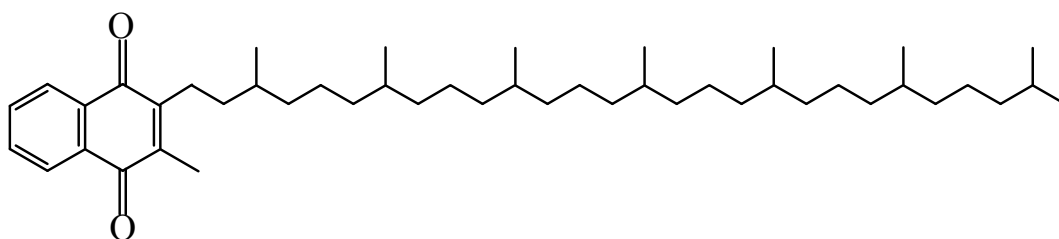
Важнейшей химической особенностью токоферолов является их способность тормозить радикальные реакции (например, окисление). В растительных маслах токоферолы являются природными антиокислителями. Наибольшим антиокислительным действием обладают γ - и δ -токоферолы, наименьшим – α -токоферолы.

Витамин Е термически стабилен. Он сохраняется в гидрированных жирах, даже если процесс проходил при 240°C. Он стоек по отношению к действию разбавленных минеральных кислот. При кипячении с растворами щелочей токоферолы разлагаются. При щелочной рафинации и дезодорации содержание токоферолов в масле снижается.

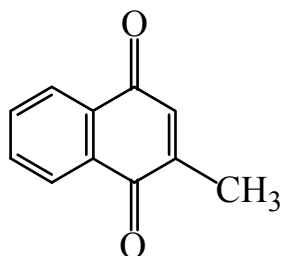
К *витаминам группы К* относятся производные 1,4-нафтохинона, стимулирующие свертывание крови:



Витамин К₁ (фитоменадион C₃₁H₄₇O₂,
2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон)



Витамин К₂ (менахинон C₄₆H₇₈O₂)



Витамин К₃ (менадиол C₁₁H₈O₂, 2-метил-1,4-нафтохинон)

Все витамины группы К хорошо растворимы в жирах и органических растворителях и не растворимы в воде, разрушаются под действием света и щелочей.

Этим витамином наиболее богаты шпинат (0,04 мг/г), капуста (0,008–0,032 мг/г), томаты (0,004–0,008 мг/г); из масел – конопляное, подсолнечное, соевое, сурепное и льняное.

Суточная потребность взрослого человека в витамине К (в расчете на К₁) составляет 0,2–0,3 мг.

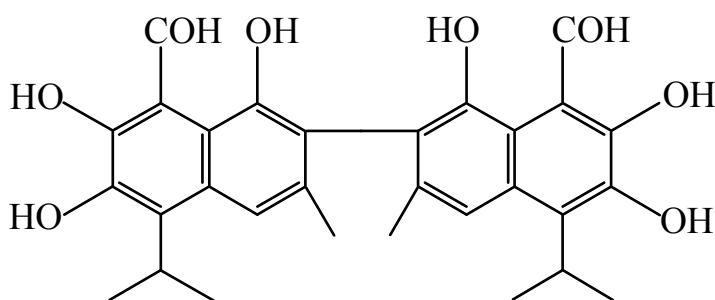
5.2. Вещества, специфичные для отдельных видов жиров

Госсипол

В семенах, листьях, коре, корнях и стеблях хлопчатника содержится токсичное вещество – госсипол. Его содержание в ядре семян колеблется от 0,002 до 6,640%, для большинства промышленных сортов – от 0,14 до 2,5%.

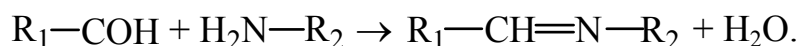
Госсипол C₃₀H₃₀O₈ представляет собой желтое вещество, которое в различных кристаллических модификациях имеет температуры плавления 184, 199 и 214°C. Вещество хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эфире.

По структуре госсипол представляет собой димер нафталина, содержащий шесть гидроксильных (фенольных) и по две альдегидные, метильные и изопропильные группы:



Как и все фенолы, госсипол вступает в реакцию со щелочью, образуя растворимые в воде феноляты натрия и калия, называемые госсиполатами.

Наличие альдегидных групп обуславливает реакции госсипола с соединениями, содержащими аминогруппу:



Таковыми соединениями в семенах хлопчатника являются свободные аминокислоты, протеины (белки), некоторые фосфолипиды. Продукты конденсации госсипола с белками и фосфолипидами называются соответственно госсибелками и госсифосфатидами. Образование госсифосфатидов и госсибелков особенно интенсивно происходит в процессе маслодобывания.

С анилином $C_6H_5NH_2$ при комнатной температуре госсипол образует окрашенный в оранжевый цвет дианилингоссипол. По интенсивности окраски растворов этого соединения в хлороформе или ацетоне при длинах волн 434–440 нм определяют содержание свободного госсипола в хлопковом масле, фосфатидном концентрате, жмыхе и шроте. При нагревании при $100^\circ C$ анилин реагирует не только со свободным госсиполом, но и с госсибелками и госсифосфатидами, что позволяет определить суммарное содержание свободного и связанного госсипола.

Качественно госсипол может быть определен целым рядом цветных реакций. Раствором хлорида железа (III) он окрашивается в оливково-зеленый цвет, раствором хлорида олова – в пурпурно-красный. При действии концентрированной серной кислоты раствор госсипола в хлороформе окрашивается в ярко-красный цвет. Эту реакцию используют для обнаружения госсипола в семенах, жмыхах и шротах.

При хранении и нагревании нерафинированных хлопковых масел госсипол превращается в целый ряд продуктов окисления, дегидратации и т.д., обуславливающих черную окраску масла.

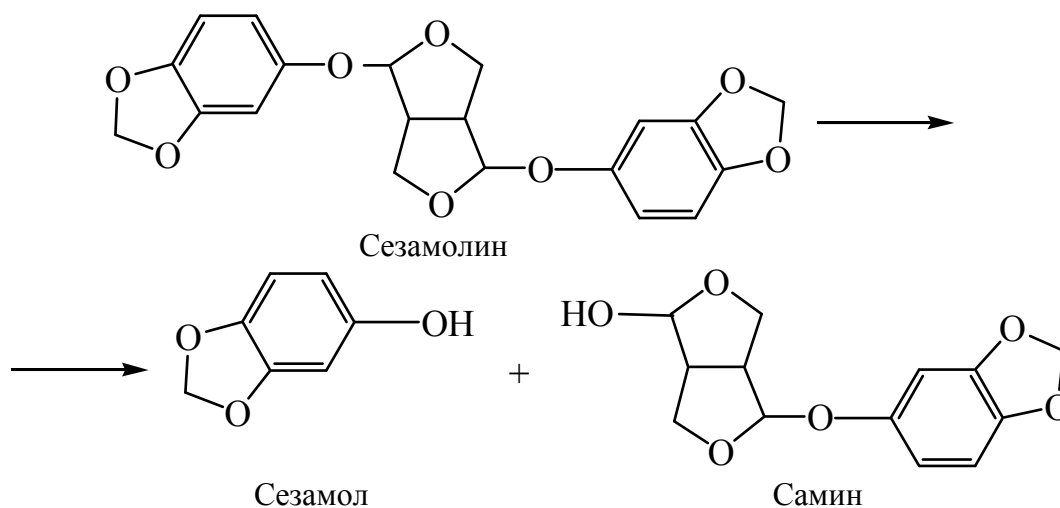
Многие из полученных при окислении производных госсипола уже не содержат альдегидных групп и имеют меньшее число фенольных гидроксильных групп. Такие производные не определяются анилиновым методом и с большим трудом удаляются из масел при щелочной рафинации. Поэтому низкосортные или длительно хранившиеся и окисленные хлопковые масла рафинируют с применением избыточного количества раствора щелочи. Окрашенные производные госсипола удаляются с мыльным раствором, адсорбируясь на поверхности мыльных мицелл.

Свободный госсипол из хлопковых масел и бензиновых растворов масел может быть удален с помощью антраниловой (О-аминобензойной) кислоты. В результате взаимодействия аминогруппы кислоты и альдегидной группы госсипола образуется не растворимый в масле антранилат госсипола.

Сезамолин, сезамол, самин

В составе неомыляемых веществ кунжутного масла находится ряд производных фенола – сезамолин, сезамол и самин.

Сезамолин $C_{20}H_{18}O_7$ имеет температуру плавления $93,6^{\circ}C$, растворим во многих органических растворителях, при маслодобыывании переходит в масло. Сезамолин устойчив к действию щелочей, но в присутствии кислот или ферментов гидролизуется, распадаясь на сезамол $C_7H_6O_3$ и самин $C_{13}H_{14}O_5$:

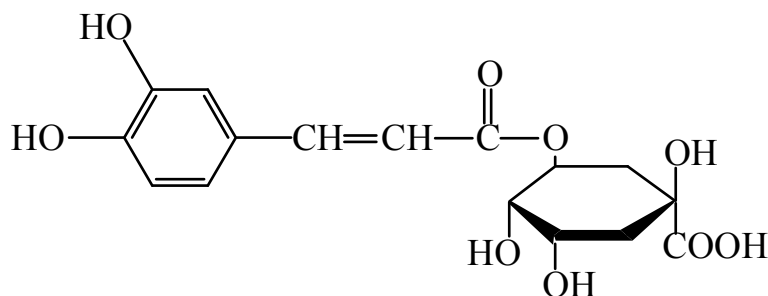


Гидролиз сезамолина происходит также при отбелке и гидрогенизации кунжутного масла. В нерафинированном кунжутном масле содержится до 0,4% сезамолина и до 0,1% свободного сезамола.

Сезамол кипит при температуре $105-110^{\circ}C$ (400 Па) и частично отгоняется при дезодорации масла. Подобно госсиполу, сезамол является активным антиокислителем и обуславливает стойкость кунжутного масла к окислению.

Хлорогеновая кислота

$C_{16}H_{18}O_9$ содержится в семенах подсолнечника в количестве около 1,5%, является производным фенола и имеет следующее строение:

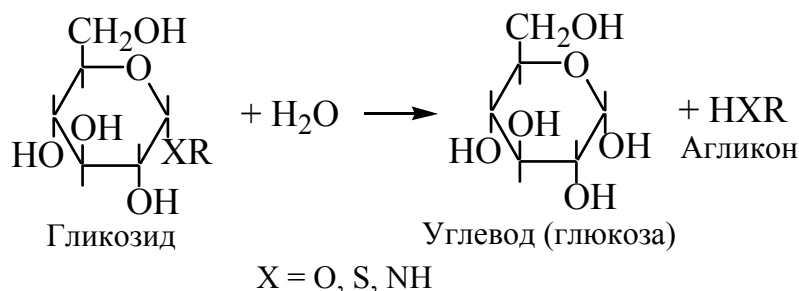


В процессе маслодобывания хлорогеновая кислота почти полностью остается в шроте, окрашивая его в темный цвет. Для удаления хлорогеновой кислоты и других соединений фенольного типа шрот обрабатывают неденатурирующим полярным растворителем, например бутанолом, подкисленным соляной кислотой.

В нерафинированное масло поступает лишь незначительное количество (менее 0,01%) хлорогеновой кислоты, основная часть которой удаляется из масла при гидратации. В рафинированном щелочью подсолнечном масле хлорогеновая кислота отсутствует.

Гликозиды

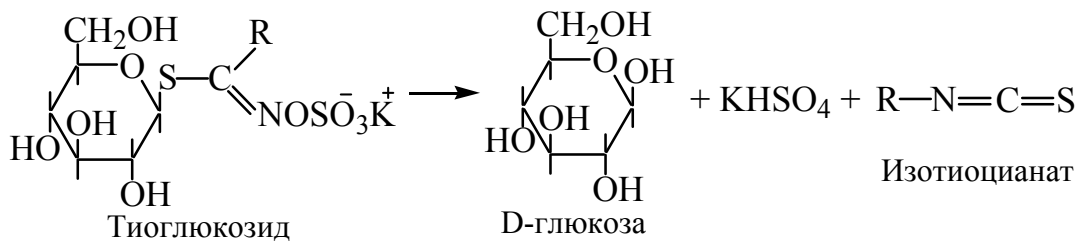
В растительных и животных клетках содержатся гликозиды, представляющие собой продукты конденсации циклических форм углеводов с различными соединениями, содержащими группы $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ или $-\text{NH}_2$. При каталитическом гидролизе они распадаются на углевод и неуглеводную часть (агликон):



Гликозиды классифицируют по характеру агликонов: тиогликозиды, циангликозиды, стеролгликозиды и т.д. Гликозиды, у которых углеводная часть представлена глюкозой, называются глюкозидами.

Тиогликозиды и другие серосодержащие соединения присутствуют в семенах крестоцветных: рапс, горчица, сурепица, хрен, редька, капуста. Наибольшее промышленное значение имеют рапсовое и горчичное масла.

Тиоглюкозиды слабо растворимы в маслах, хорошо растворяются в воде и гидролизуются, распадаясь на глюкозу, гидросульфат калия и изотиоцианат:



Катализатором этой реакции является присутствующий в семенах фермент – тиоглюкозидаза.

Наиболее распространенные тиоглюкозиды и образующиеся при их гидролизе изотиоцианаты представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Тиоглюкозиды и продукты их гидролиза

Тиоглюкозид	Радикал (R)	Изотиоцианат (ИТЦ)
Синигрин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	аллил-ИТЦ
Глюконапин	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$	3-бутенил-ИТЦ
Глюкобрассиканапин	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$	4-пентенил-ИТЦ
Прогоитрин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	2-гидрокси-3-бутенил-ИТЦ
Глюконастурин	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	2-фенил-этил-ИТЦ
Глюконберин	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{S}}-(\text{CH}_2)_3-$	3-метил-сульфоксипропил-ИТЦ
Синальбин	$n-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -оксибензил-ИТЦ

В семенах горчицы содержание тиоглюкозидов составляет 5–15%, в семенах черной горчицы преобладает синигрин, в семенах белой горчицы – синальбин. В семенах рапса присутствуют глюконапин, глюкобрассиканапин и прогоитрин, общее содержание глюкозидов составляет 5–8%. В новых специально выведенных сортах их содержание удалось снизить до 0–1%. При извлечении масла тиоглюкозиды остаются в жмыхе и шроте, в масло переходит лишь часть.

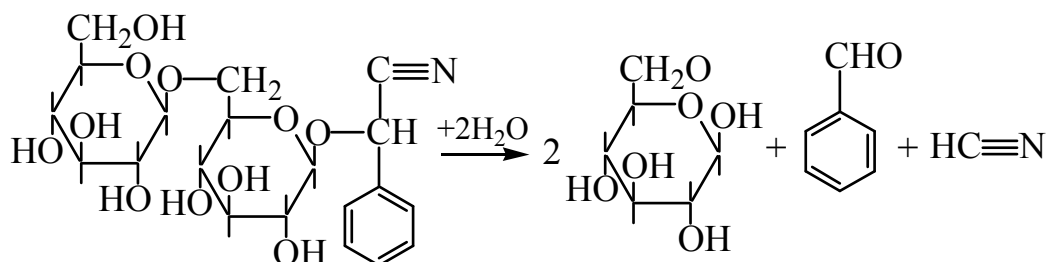
Количество серы в масле в значительной степени зависит от способа маслодобывания: в экстракционном всегда больше чем в прессовом, при мягких условиях влаготермической обработки серы содержится на 45–50% меньше, чем при жестких.

Изотиоцианаты обладают горьким вкусом, резким запахом, оказывают сильное раздражающее действие на слизистые оболочки внутренних органов, вызывают рвоту и энтериты. При попадании в организм 5-винил-2-тиооксазолидона нарушается синтез гормонов щитовидной железы (Базедова болезнь). При гидрировании недостаточно очищенных от серы масел изотиоцианаты и продукты их превращений являются причиной быстрого отравления катализаторов. По этим причинам содержание серы в маслах нормируется (табл. 5.4).

**Норма содержания серы
в зависимости от вида и назначения масла**

Вид масла и назначение	Норма содержания серы, %, не более
Нерафинированное, 1-го сорта	$30 \cdot 10^{-4}$
Рафинированное, недезодорированное, направляемое:	
на гидрирование	$6 \cdot 10^{-4}$
дезодорирование	$15 \cdot 10^{-4}$
Смесь растительных масел	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Маргарин и кулинарные жиры	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Для технических целей:	
нерафинированное, 2-го сорта	$50 \cdot 10^{-4}$
рафинированное, недезодорированное, направляемое на гидрирование	$6 \cdot 10^{-4}$

Циангликозиды содержатся в семенах горького миндаля, в косточках персиков, абрикосов, вишен, слив в количестве 1,0–3,6%, в основном это амигдалин $C_{20}H_{27}O_{11}N \cdot 3H_2O$. Он растворим в воде и спирте, имеет горький вкус, но не ядовит. При ферментационном и кислотном гидролизе амигдалина образуется летучая и сильноядовитая синильная кислота:



При переработке косточковых значительная часть амигдалина остается в жмыхе и шроте, а бензальдегид и синильная кислота попадают в масло и удаляются из него при рафинации (щелочная нейтрализация и дезодорация).

В семенах льна содержится гликозид линамарин $C_{10}H_{17}O_6N$, растворимый в воде и обладающий очень горьким вкусом. При созревании семян его количество уменьшается.

При повышении температуры в присутствии влаги и под действием фермента линаморазы, содержащегося в семенах, линамарин также расщепляется с образованием синильной кислоты. Этот процесс возможен при маслодобывании, что необходимо

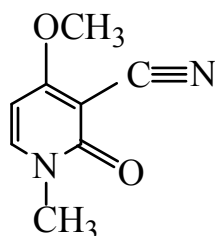
учитывать при хранении и переработке семян льна, а также при рафинации масел.

Алкалоиды – азотсодержащие органические основания в основном растительного происхождения. Выделено несколько тысяч алкалоидов. Содержание их в растениях невелико (0,001–2%), но в некоторых достигает 10–18% (хинное дерево, табак). Обычно в растениях содержится 10–20 алкалоидов, но в некоторых только один.

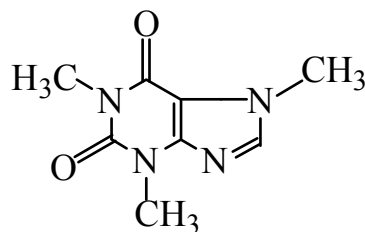
Многие алкалоиды – сильные яды, некоторые являются наркотиками, в лечебных дозах обладают специфическим, часто уникальным физиологическим действием.

Алкалоиды мака и конопли обладают наркотическим действием.

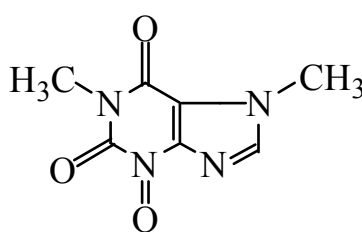
В зернах кофе содержится кофеин, в какао-бобах – теобромин, в семенах клещевины – рицинин:



Рицинин



Кофеин



Теобромин

Теобромин используют как средство, стимулирующее сердечную деятельность. Он расширяет коронарные сосуды, расслабляет мускулатуру бронхов. Оказывает диуретическое действие. В отличие от кофеина вызывает менее выраженное действие на центральную нервную систему.

Алкалоиды частично переходят в масло. Они обладают антиокислительным действием и повышают стабильность масла при хранении.

Красящие вещества (пигменты)

Все ацилглицерины, составляющие основу растительных масел и животных жиров, бесцветны. Окраска жиров и масел обусловлена наличием пигментов. Каротиноиды придают маслам желтую и оранжевую окраску, хлорофиллы обуславливают зеленый цвет масел. Госсипол и его производные, меланофосфолипиды, афлотоксины, ксантотоксины (образуются под действием гнилостных грибов) вызывают темную окраску масел. Для очистки жиров и масел от красящих веществ используют адсорбенты (отбельные глины, активированный уголь). Многие

красящие вещества разрушаются при нагревании, действии солнечного света или окислителей (кислород воздуха, озон, пероксид водорода и др.).

Каротиноиды по структуре являются углеводородами терпенового ряда (каротины) и их кислородсодержащими производными (ксантофиллы), известно свыше 150 пигментов. Окраска каротиноидов от желтой до красной обусловлена наличием полиеновой углеводородной цепи, содержащей 9–13 сопряженных двойных связей.

Растворимость каротиноидов в жирах невелика. Наибольшее количество каротинов содержится в пальмовом масле (0,05–0,20%), в соевом, рапсовом, подсолнечном маслах их содержание не превышает 0,007%, в сливочном масле – около 0,002%. В экстракционных маслах содержание каротинов выше, чем в прессовых.

Ксантофилл лутенин содержится в желтке куриного яйца, а зеаксантин – в семенах кукурузы.

Каротиноиды в печени животных превращаются в витамин А. При нагревании до 70°C каротиноиды не разлагаются, а при температуре 200°C или при длительном действии солнечного света полимеризуются. Каталитическая гидрогенизация приводит к насыщению водородом двойных связей и обесцвечиванию каротиноидов.

При действии адсорбентов легче удаляются ксантофиллы, труднее каротины.

Хлорофиллы содержатся в листьях (0,6–1,2%). Примеси хлорофиллов в количестве 10^{-4} – 10^{-2} % окрашивают в зеленый цвет виноградное, конопляное, рапсовое, соевое, оливковое масла.

Все хлорофиллы – магнийзамещенные производные порфирина, наиболее распространены хлорофиллы «а» и «б».

Желтый (оранжевый) цвет каротинов и зеленый хлорофиллов взаимно нейтрализуют друг друга. Изменение соотношения между этими пигментами приводит к изменению окраски масел.

Примеси

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) содержатся в воздухе, воде, почве (выбросы нефти, сжигание топлива), откуда могут попадать в семена.

Количество наиболее опасного канцерогена (1,2-бензопирена) в маслах составляет 0,5–15,0 мкг/кг, в основном 1–5 мкг/кг. При сушке семян топочными газами содержание бензопирена может возрасти до 20–28 мкг/кг.

Полициклические ароматические углеводороды удаляются из масел адсорбцией и дезодорацией.

Пестициды как средства для борьбы с вредителями, сорняками, болезнями масличных культур, дефолианты (препараты для удаления листьев), десиканты (ускорители созревания) могут обнаруживаться в маслах. Примеси пестицидов уменьшаются при адсорбционной очистке и дезодорации масел.

Тяжелые металлы и мышьяк являются крайне нежелательными примесями в маслах. Основная их часть удаляется при щелочной нейтрализации, а для удаления следов металлов масла обрабатывают растворами кислот или комплексообразующих соединений.

Продукты жизнедеятельности грибов (микотоксины) и соединения, образующиеся в результате их окисления снижают пищевую ценность масел, придают им темную окраску, стабилизируют эмульсии воды. Эмульгированию воды в масле способствует образование под действием ферментов, выделяемых грибами, аммиачных мыл жирных кислот (ЖК), которые далее окисляются до метилкетонов.

Продукты гидролиза и окисления микотоксинов – сильные органические кислоты, которые вместе с ферментами грибов (липазами) способствуют гидролизу глицеридов масла. Такие масла имеют довольно высокое кислотное число, это приводит к большим потерям при щелочной рафинации.

ПДК на микотоксины находится в пределах от 0,5 до 5,0 мг/кг, они удаляются при адсорбционной очистке или обработке раствором пероксида водорода.

5.3. Классификация, состав и свойства природных жиров

Классификация природных жиров

Существует несколько схем классификации:

– по происхождению жирового сырья – животные, растительные; в свою очередь животные жиры делятся на жиры наземных животных, молока, птиц, земноводных и пресмыкающихся, морских животных и рыб; растительные жиры (масла) подразделяют на масла из семян и масла из мякоти плодов;

– консистенции при 20°C – твердые, жидкие, мазеобразные;

– способности полимеризоваться в присутствии кислорода – высыхающие, полувсыхающие, невысыхающие. Это наиболее распространенная классификация (табл. 5.5);

– отношению к электролитам мыл, полученных из жиров – клеевые и ядровые; эта классификация имеет большое значение для мыловаренного производства. Мыла клеевых жиров имеют более высокую растворимость в воде и не высаливаются из водного раствора при концентрации в нем NaCl до 20%. Это мыла кислот C₁₀–C₁₆ и гидроксикислот. К ним относят кокосовое, пальмоядровое и касторовое масла. Мыла ядровых жиров высаливаются из раствора при концентрации NaCl до 7%. Это подавляющее большинство растительных и животных жиров;

– методу извлечения из сырья – топленые, прессовые, экстракционные;

– методам очистки и переработки – нерафинированные, рафинированные, гидратированные, отбеленные, дезодорированные, гидрированные, переэтерифицированные и др.

Свойства жиров (физические, химические, биологические) обусловлены их химическим составом, на который влияет множество факторов:

– селекция масличных культур. Обычные сорта подсолнечника содержат до 75% линолевой кислоты и 14–22% олеиновой. Создан сорт Первенец, содержащий 61–69% олеиновой кислоты. Использование рапсового масла в пищевых целях ограничивается высоким содержанием глицеридов эруковой кислоты и соединений серы (тиоглюкозидов). Выведены новые высокоолеиновые сорта рапса с низким содержанием (или отсутствием) эруковой кислоты и соединений серы;

– условия жизни животных и выращивания масличных культур: степень ненасыщенности жиров в определенной мере зависит от температуры их биосинтеза. Теплокровные животные синтезируют твердые жиры, морские животные и рыбы – жиры с меньшей температурой плавления. Жир из подкожной клетчатки имеет более низкую температуру плавления, чем из тканей вокруг сердца и почек. Холодный климат способствует накоплению более ненасыщенных кислот даже в одном и том же сорте растения. Состав ацилглицеридов зависит от жирнокислотного состава жира, поступающего с пищей: при введении в рацион подсолнечного жмыха увеличивается содержание линолевой кислоты в свином сале;

- агротехнические мероприятия (обработка пестицидами, дефолиантами и др.);
- технология извлечения жиров из жирового сырья.

Особенности жирнокислотного состава отдельных видов жиров

Кислоты в составе ацилглицеринов в зависимости от их содержания делят:

- на главные (одна-три, их содержание составляет более 70%);
- второстепенные (содержание от десятых долей до 10–15%);
- минорные, или следовые (содержание от тысячных долей до 0,5%).

Кроме того, все кислоты можно подразделить:

- на неспецифичные – содержатся в большинстве жиров;
- специфичные – характерны только для индивидуальных жиров: эруковая – растения семейства капустных, масляная – молочный жир, лауриновая – кокосовое и пальмоядровое масло и т.д.

Специфичные кислоты могут быть главными, второстепенными или следовыми. Так, жир коровьего молока в следовых количествах содержит более 100 различных жирных кислот.

Именно жирнокислотным составом обусловлена способность масел полимеризоваться (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Классификация жиров по способности к полимеризации (высыханию)

Группа	Подгруппа	Характерные свойства	Главные кислоты (преимущественно)
Высыхающие		Полимерные (оксиновые) пленки в тонком слое образуются быстро. Пленки прочные, эластичные, неплавкие, не растворимы в петролейном эфире	18 : 3
	Масла типа тунгового	Пленка матовая, непрозрачная, покрыта мелкими морщинами. При нагревании до 280–290°C масла желатинируются, превращаясь в полимер, не растворимый в органических растворителях	18 : 3 – сопряженные

Группа	Подгруппа	Характерные свойства	Главные кислоты (преимущественно)
Высыхающие	Масла типа льняного	Пленки гладкие, прозрачные. При нагревании до 280–290°C масла загустевают, но не желатинируются	18 : 3 – метилен-разделенные
Полувывсыхающие	Масла типа макового	Полимерные пленки плавятся при 90–125°C, частично или полностью растворимы в петролейном эфире При нагревании до 280–290°C масла медленно загустевают, но не желатинируются	18 : 2 – метилен-разделенные и т.д. 18 : 2 (18 : 1, 18 : 3, 16 : 0)
	Жиры морских животных и рыб	Полимерные пленки мягкие, непрочные. При нагревании загустевают	18 : 1 (+ насыщенные и полиненасыщенные)
Невысыхающие	Масла типа оливкового	На воздухе не образуют полимерных пленок либо образуют их в присутствии сиккативов При высыхании в присутствии сиккативов пленки мягкие, легкоплавкие, растворимы в петролейном эфире. При нагревании масла не загустевают	Мононенасыщенные, насыщенные 18 : 1 (реже 22 : 1 или 16 : 1)
	Масла типа касторового	Не высыхают даже в присутствии сиккативов. При нагревании выше 300°C – полимеризация с частичным разложением	18 : 1 (–ОН)
	Твердые растительные масла и животные жиры	Не высыхают в присутствии сиккативов и при нагревании	12 : 0 – 18 : 0, 18 : 1

Высыхающие масла (тунговое, ойтисиковое – из орехов бразильского дерева ликания жесткая; льняное, перилловое – из семян однолетнего растения перилла базиликовая) широко используют для изготовления олиф, масляных лаков, линолеума и клеенки.

В полувысыхающих маслах (маковое, подсолнечное, хлопковое, кукурузное, кунжутное, рыжиковое, конопляное, соевое) преобладает линолевая кислота. Другими главными могут быть пальмитиновая, олеиновая, линоленовая. Масла, у которых вторая главная кислота линоленовая (рыжиковое, конопляное), по способности к окислительной полимеризации превосходят остальные масла этой группы и наряду с высыхающими могут использоваться для получения олиф.

Наличие в глицеридах соевого масла до 9% линоленовой кислоты облегчает его окисление и отрицательно сказывается на хранении.

Невысыхающие жидкие растительные масла в качестве главной кислоты содержат мононенасыщенную олеиновую или ее изомеры. Вторая главная, как правило, линолевая. Это масла: оливковое, облепиховое, кариндровое, кунжутное, арахисовое, горчичное, рапсовое.

В жирнокислотном составе твердых невысыхающих растительных масел преобладают насыщенные (12 : 0 – 18 : 0) и мононенасыщенные кислоты. Это масла: пальмовое, пальмоядровое, кокосовое, масло какао. Пальмоядровое и кокосовое содержат высокое количество низкомолекулярных насыщенных кислот (6 : 0 – 14 : 0).

Жиры наземных и морских животных в качестве главных содержат кислоты: пальмитиновую, олеиновую, иногда стеариновую. Это невысыхающие жиры. Они содержат в качестве специфических кислот 3–4% *транс*-олеиновых (главным образом, вакценовую $C_{18}^1\Delta_{11}T$).

Молочный жир в качестве главных кислот содержит олеиновую и пальмитиновую, жир птиц – олеиновую, линолевую и насыщенные.

Жиры морских животных и рыб имеют сложный состав: от C_{10} до C_{24} , главные C_{16} – C_{22} , доля мононенасыщенных составляет 40–65%, специфическими являются полиненасыщенные: 20 : 4, 22 : 5. Глицериды этих кислот резко повышают способность к окислению и полимеризации, и жиры относятся к группе полувысыхающих.

Особенности глицеридного состава отдельных видов жиров

Твердость, вязкость, пластичность, $t_{пл}$ и другие свойства жиров обусловлены особенностями глицеридного состава. Не всегда

ацильные группы распределены в триацилглицеринах в соответствии с законами вероятности. В некоторых растительных маслах в положении 2 находятся в основном ненасыщенные кислоты C₁₈ (табл. 5.6).

С другой стороны, например, эруковая кислота (22 : 1) в рапсовом и горчичном масле находится в положении 1 и 3, в положении 2 только около 8%.

Исключительно ценные реологические свойства какао-масла обусловлены особенностями его глицеридного состава:

- преимущественное нахождение олеиновой кислоты в молекулах триацилглицеридов в положении 2;
- практически полное отсутствие одноокислотных ацилглицеридов.

Таблица 5.6

**Содержание ненасыщенных ацильных групп (18 : 1 и 18 : 2)
в положении 2 глицерина**

Масло	Содержание ненасыщенных ацильных групп, %
Подсолнечное	93–95
Соевое	93–95
Хлопковое	89
Оливковое	99
Пальмовое	81–87

Например, масло какао и бараний жир имеют практически одинаковое суммарное содержание насыщенных и ненасыщенных кислот, но отличаются распределением ацильных остатков в молекулах. Массовая доля насыщенных триацилглицеридов в масле какао составляет 2%, а в бараньем жире – 28%. Доля ди- и мононенасыщенных глицеридов в этих жирах 83 и 28%. Это приводит к существенному различию в физических свойствах, к примеру, температура плавления и застывания масла какао на 12–19°C ниже, чем для бараньего жира.

***Органолептические, химические
и физические показатели жиров***

Органолептически в растительных маслах и животных жирах определяют цвет, прозрачность, запах, вкус.

Классификация жиров по прозрачности:

- прозрачные без осадка;

- с наличием помутнения над осадком;
- с «сеткой» – наличие в прозрачном масле отдельных мельчайших частиц воскоподобных веществ, еле заметных невооруженным глазом.

Масла высшего и первого сорта не должны иметь постороннего запаха и привкуса, в маслах для технических целей и нерафинированных вкус не определяется.

Наиболее важны для характеристики масел и жиров следующие показатели:

1) цветное число (ЦЧ) – количество мг свободного йода, содержащееся в 100 мл водного раствора, имеющего одинаковую интенсивность окраски с исследуемым маслом (в пробирке диаметром 10 мм). ЦЧ нерафинированного подсолнечного масла высшего и первого сорта не должно превышать 15 и 25 мг йода соответственно. Для хлопкового масла подобрать окраску, эквивалентную эталонным растворам йода, не удастся. Используют светофильтры, специальные цветомеры;

2) кислотное число (КЧ) – количество мг КОН, необходимое для нейтрализации свободных ЖК и других кислых веществ в 1 г жира. Для нерафинированного подсолнечного масла КЧ не превышает 1,5, 2,25 и 6,0 мг КОН/г для высшего, 1-го и 2-го сортов соответственно. КЧ необходимо знать для определения расхода щелочи на нейтрализацию масла;

3) массовая доля:

– влаги и летучих веществ – в растительных маслах 0,2–0,3%, после рафинации – 0,05–0,15%;

– нежировых примесей (отстой по массе) – остатки белковых веществ, оболочек семян, в рафинированных маслах отстой по массе отсутствует;

– фосфорсодержащих веществ (фосфатидов), процент P_2O_5 или в пересчете на стеароолеолецитин (%СОЛ). Этот показатель позволяет оценить выход фосфатидного концентрата при гидратации масел. Это один из основных показателей качества: в плохо гидратированных маслах фосфатиды приводят к появлению отстоя;

– неомыляемых веществ – суммарное содержание растворимых в эфире и не растворимых в воде продуктов омыления жира; главным образом, это стерины, спирты восков, углеводороды; их содержание снижается на стадии вымораживания (удаления восков);

4) числа омыления, йодное, родановое, число Поленске, отражающие жирнокислотный состав жиров. Совокупность этих показателей может быть заменена газожидкостной хроматографией метиловых эфиров.

Наиболее важные физические показатели, характеризующие свойства жиров – показатель преломления, плотность, динамическая вязкость, температура кипения, температура застывания, титр жира, или температура застывания выделенных из жира ЖК.

5.4. Белки семян масличных культур

Белки масличных семян (особенно соя) содержат почти все незаменимые кислоты на уровне, близком к мышечной ткани крупного рогатого скота. В некоторой степени белки масличных семян дефицитны по лизину, изолейцину и лейцину (подсолнечник, хлопчатник), метионину и цистину (рапс, соя, хлопчатник), валину (соя).

В семенах масличных культур аминокислоты играют роль буферов, связывая анионы или катионы. Аминокислотный состав масличных семян и продуктов их переработки определяют методом ионообменной хроматографии после удаления липидов.

При извлечении масел из растительного сырья на белки оказывается тепловое, механическое, физическое воздействие, воздействие органических растворителей. При этом может происходить тепловая денатурация с частичным переходом водо- и солерастворимых белков в щелочерастворимое состояние. Денатурированные белки легко агрегируют и выпадают в осадок (коагулируют).

Денатурацию белков вызывает механическое воздействие (высокое давление >1 МПа), ультразвуковое воздействие, которые могут применяться для разрушения клеток семян, возможна химическая денатурация при $pH > 11$ или $pH < 3$.

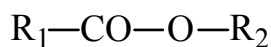
Кроме того, при хранении влажных семян возможен ферментативный гидролиз белков.

5.5. Природные воски

Общая характеристика и классификация восков

Воски – это исторически сложившиеся названия разных по составу и происхождению продуктов, преимущественно природных,

которые по свойствам близки к пчелиному воску. По химическому составу воски в основном представляют собой сложные эфиры высших жирных кислот состава $C_{16}-C_{36}$ и высших жирных спиртов, содержащих от 12 до 46 атомов углерода:



Кроме того, в состав восков могут входить свободные жирные кислоты, свободные спирты (в том числе полициклические – стеррины), внутримолекулярные эфиры γ -оксикислотлактоны, а также углеводороды и сложные эфиры гликолей.

В природе воски распространены довольно широко, но содержатся в небольших количествах, что затрудняет их получение и техническое использование. По происхождению они подразделяются на животные, растительные и ископаемые.

Роль восков в животных и растительных организмах

Воски входят в состав липидных фракций мозга, лимфатических узлов, селезенки, желчных путей, жировой ткани животных. Выделяемый потовыми железами млекопитающих вместе с потом воск (шерстный жир) играет большую роль в защите шерстного покрова и кожи, а также в тепловом балансе организма.

Животный воск у кашалота и других морских животных (дельфинов, касатки) наполняет эхолокационный орган, расположенный в голове, и служит звукопроводом при эхолокации.

У насекомых (пчел, шмелей и т.д.) восковые железы выделяют воск, который образует защитные покрытия на всем теле и служит материалом для постройки сотов.

У растений восковой налет на поверхности стеблей, листьев, цветков и плодов влияет на регуляцию водного баланса, защищает от ультрафиолетового излучения и механических повреждений.

Физические и химические свойства восков

Природные воски представляют собой пластичные, легко размягчающиеся при нагревании и способные полироваться вещества, большинство из которых плавится в интервале $30-90^\circ\text{C}$. Наиболее низкую температуру плавления (до 50°C) имеют животные воски, вырабатываемые млекопитающими. Воски насекомых, а также растительные и ископаемые плавятся при температурах $60-90^\circ\text{C}$.

Воски не смачиваются водой, водонепроницаемы, неэлектропроводны, горючи. Они не растворимы в холодном этаноле, хорошо растворимы в бензине, хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире.

Будучи сложными эфирами высших жирных кислот, воски по многим химическим свойствам подобны жирам, поэтому для их характеристики применяют те же показатели (число омыления, кислотное, ацетильное, йодное и т.д.). Свойства восков представлены в табл. 5.7.

Ненасыщенные воски при каталитическом гидрировании превращаются в насыщенные. Гидрируя спермацетовое масло, получают воск, близкий по свойствам к спермацету.

По сравнению с жирами воски химически более инертны. Они достаточно стойки к действию бактерий и кислорода воздуха, не гидролизуются водой даже в присутствии кислот, а под действием щелочей омыление восков идет значительно медленнее, чем у жиров. При комнатной температуре воски трудно омыляются даже спиртовым раствором гидроксида калия.

При нагревании до 300–400°C воски распадаются на свободные жирные кислоты и непредельные углеводороды.

Природные воски, основу которых составляют насыщенные углеводороды и которые не содержат сложных эфиров, химически еще более инертны. Поэтому такие воски, как озокерит, иногда называют аналогами восков или воскоподобными материалами.

Получение, состав и применение восков

Воски животного происхождения можно разделить на две подгруппы: воски, вырабатываемые насекомыми, и воски, являющиеся продуктами жизнедеятельности и даже составной частью организмов млекопитающих. Из первой подгруппы практическое значение имеют только два воска – пчелиный и китайский; из второй – шерстный жир и спермацет.

Пчелиный воск образуется в организме пчел и выделяется специальными железами, расположенными на брюшке. Назначение его – постройка в ульях сот. После отделения меда из сот добывают пчелиный воск. Сырой пчелиный воск имеет окраску от светло-желтой до коричнево-красной и слабый приятный медовый запах.

По химическому составу пчелиный воск представляет собой смесь сложных эфиров (72%), главным компонентом которых является мирицилпальмитат $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$.

Таблица 5.7

Характеристика восков

Воск	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³ при 150°С	Число омыления, мг КОН/г	Кислотное число, мг КОН/г	Ацетильное число, мг КОН/г	Йодное число, % йода
<i>Животные</i>						
Пчелиный	62–70	955–975	86–96	17–21	15	8–11
Шерстный	31–42	924–960	82–140	3–4	–	15–47
Ланолин	35–37	940–970	85–100	1–2	–	15–18
Спермацет	41–49	905–960	121–135	0,5	2,6	2,6–3,8
Спермацетовое масло	Ниже 0	875–890	120–150	–	–	71–93
<i>Растительные</i>						
Карнаубский	83–91	990–999	73–86	1–8	55	8–13
Кандемильский	65–69	969–993	46–65	15–16	–	14–37
Сахарного тростника	76–79	977	65–77	23–28	30–40	5–10
Японский	50–56	975–990	207–237	20	27–31	4–15
<i>Ископаемые</i>						
Торфяной	72–85	980–990	120–150	30–60	–	15–30
Буроугольный	85–90	990–1000	80–120	20–40	–	10–25
Озокерит	58–100	850–950	0	0	0	0

Спирты, входящие в состав эфиров, имеют от 26 до 31 атома углерода, а жирные кислоты – от 16 до 36. Кроме сложных эфиров, в состав воска входят насыщенные нормальные углеводороды C_{24} – C_{35} (12–15%) и свободные жирные кислоты C_{16} – C_{36} (15%), среди которых преобладает церотиновая с 26 атомами углерода (13–14%).

Относительные количества компонентов воска зависят от условий питания пчел и других факторов.

Раньше пчелиный воск являлся основным материалом для изготовления свечей. В настоящее время этот воск используется для приготовления полировочных составов, обувных кремов, копировальной бумаги, пропитки упаковочных материалов, консервирования пищевых продуктов и т.д.

Китайский воск вырабатывается червецом *Coccus ceriferus*, который специально разводят на китайском ясене. Весной эти насекомые образуют на ветвях тонкую пленку, а к осени она превращается в толстый слой налета. Тогда ветви срезают и кипятят в воде, воск при этом всплывает. Основным компонентом воска (95–97%) является сложный эфир цетилового спирта и церотиновой кислоты $CH_3(CH_2)_{24}CO-O(CH_2)_{15}CH_3$. Кроме того, воск содержит около 1% смол, до 1% свободных спиртов и до 1% углеводов.

Шерстный жир через выводные отверстия желез кожи млекопитающих попадает в волосяную луковицу. Он служит для защиты кожи и волосяного покрова от вредных внешних воздействий. Масса шерстного жира овец, так называемого жиропота, например, составляет 5–16% массы шерсти. Получают шерстный жир при очистке промывных вод шерстомоек или при экстрагировании из шерсти органическими растворителями.

В состав шерстного жира входят сложные эфиры жирных кислот и высших спиртов. В нем содержится 44–55% спиртов, часть из которых находится в свободном состоянии. Среди спиртов найдены цериловый C_{26} , мирициловый C_{30} , мононенасыщенные спирты C_{10} , C_{11} и C_{12} .

В шерстном жире содержится 10–18% стероидов в виде сложных эфиров и 3–4% в свободном состоянии. Среди стероидов преобладают холестерин, изохолестерин, эргостерин. Кроме того, в состав жира входят тритерпеновые спирты, также являющиеся полициклическими.

Количество циклических спиртов в шерстном жире может превышать 50% общего его содержания.

На долю жирных кислот (в составе эфиров) приходится 12–40, на долю углеводов – 14–18%. В составе жирных кислот шерстного жира найдены C_{14} – C_{18} , C_{24} , C_{26} , а также высшие ненасыщенные и гидроксикислоты.

После обработки щелочами, отбелки окислителями и адсорбентами получают очищенный шерстный жир – ланолин. В отличие от других восков ланолин образует устойчивые эмульсии с водой, взятые в пропорции 1 часть ланолина на 1,8–2,0 части воды (по массе). Очищенный ланолин с давних пор применяется для изготовления медицинских и косметических мазей. Он не разлагается и не прогоркает при хранении, хорошо впитывается в кожу, придавая ей мягкость и эластичность. Применяется для приготовления смазок, витаминов и других продуктов, где могут быть использованы его эмульгирующие и пластифицирующие свойства.

Спермацет на 98% состоит из цетина $C_{15}H_{31}-CO-O-C_{16}H_{31}$ (эфира пальмитиновой кислоты и цетилового спирта). Найден спермацет в жире кашалотов. В головной полости этих животных и в канале, проходящем от головы до хвоста, имеется маслянистая масса соломенно-желтого цвета, называемая спермацетовым жиром. На 75% он состоит из твердых и жидких восков (остальное – триглицерины). В туловищном жире кашалотов воски составляют 60–65%. Спермацет добывают из спермацетового жира вымораживанием (при -5 – $10^{\circ}C$) и прессованием.

Спермацет используется как основа для приготовления медицинских и косметических мазей, кремов, мыла и препаратов для лошения тканей.

Оставшаяся после вымораживания спермацета жидкая масса называется спермацетовым маслом, которое на 70–88% состоит из восков и на 12–30% из триацилглицеринов. В составе эфиров найдены насыщенные кислоты состава C_{12} – C_{16} и ряд ненасыщенных ($2/3$ общего количества) кислот. Спермацетовое масло практически не прогоркает. При его гидрировании получается масса, близкая по свойствам спермацету.

Наибольшее практическое значение из группы растительных восков имеют карнаубский, пальмовый, японский и воск сахарного тростника.

Карнаубский воск покрывает листья пальмы, произрастающей в Бразилии. На 80% он состоит из эфира $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$. Содержит также до 10% свободных спиртов C_{27} и C_{28} , кроме того, 1,0–1,5% углеводов и 0,5% фитостерина. Из 2000 листьев пальмы можно получить 16 кг воска. Воск очень плохо растворяется в органических растворителях даже при нагревании.

Пальмовый воск собирается в углублениях кольчатого ствола восковой пальмы (*Ceroxilon*). Он состоит преимущественно из эфиров насыщенных спиртов C_{26} и C_{30} . С одного дерева можно получить около 12 кг воска в год.

Японский воск добывают путем вываривания в воде мучнистой массы из косточек плодов лакового дерева. В отличие от большинства восков основной состав японского воска являются глицериды насыщенных кислот C_{16} , C_{18} , C_{19} и C_{20} , а также двухосновных дикарбоновых кислот C_{19} – C_{23} . Выделенная из глицеридов воска двухосновная кислота $\text{HOSO}(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$ называется японской. В состав воска входят также некоторые спирты.

Воск сахарного тростника покрывает тонкой пленкой стебли растений. При отжиме тростника около 60% воска переходит в сок, из которого его извлекают экстракцией с помощью органических растворителей.

В состав воска входят сложные эфиры (78–82%), насыщенные C_{14} – C_{34} и ненасыщенные углеводороды (3–5%), насыщенные жирные кислоты C_{12} – C_{36} (14%) и спирты C_{24} – C_{34} (6–7%).

В семенах подсолнечника и сои воски содержатся преимущественно в оболочках, в семенах хлопчатника – в волокне и шелухе. При переработке масличных семян воски из оболочек частично переходят в масло, особенно при экстракции. Из масла эти воски не выводятся при обычной рафинации, но при охлаждении масла они выпадают в виде осадка и являются причиной его помутнения.

Растительные воски применяются в производстве политуры, мастики для вождения, копировальной бумаги, при выделке кожи и т.д.

Ископаемые воски представляют собой группу природных продуктов, очень различных по составу. К ним относятся жирнокислотные эфиры и углеводородные соединения. В первую группу входят торфяной и буроугольный воск, во вторую – озокерит, или горный воск.

Торфяной воск получают экстракцией бензином при 80°C верхового битуминозного торфа.

Оставшийся после отгонки растворителя продукт содержит 60–75% воска и 25–40% смол. Воск состоит из сложных эфиров (50–52%), карбоновых кислот (35–40%), углеводов (5–7%) и спиртов (2–3%).

Из торфяного воска выделяют рафинированный воск, имеющий кислотное число 160 и состоящий на 97,5% из кислот состава C_8 – C_{30} .

Буроугольный воск (монтан-воск) получают путем экстракции бензином или бензолом из бурого битуминозного угля. По составу буроугольный воск близок к торфяному. Он отличается только меньшим содержанием низкомолекулярных кислородсодержащих соединений.

Озокерит (горный, или минеральный, воск) – минерал из группы нефтяных битумов. По химическому составу – это смесь твердых (49,5%) и жидких (45%) насыщенных углеводов и смол (5,5%).

Озокерит имеет консистенцию от мазеобразной до твердой. Он окрашен в желтый или бурый цвет, жирный на ощупь, пахнет керосином.

Озокерит экстрагируют из руды тяжелым бензином (точка кипения 100–200°C). Оставшийся после отгонки растворителя продукт фильтруют и при 300°C отгоняют легкие фракции.

После обработки озокерита серной кислотой, нейтрализации известью, отбеливания адсорбентами и фильтрации в расплавленном состоянии из него получают очищенный бесцветный продукт, называемый церезином. Выпускают церезины марок 80, 75, 59, 57 (цифры указывают температуру каплепадения). Эти церезины представляют собой смесь насыщенных углеводов C_{37} – C_{53} , преимущественно изостроения.

Церезин – хороший диэлектрик и широко применяется в качестве электроизоляционного материала.

Глава 6

ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВОГО СЫРЬЯ

6.1. Взаимосвязь химии и технологии переработки жирового сырья

На рис. 6.1 представлена общая схема переработки семян масличных культур. Каждая стадия процесса переработки жирового сырья сопровождается изменением химического состава, что влияет на качество промежуточного и конечного продукта.

Наличие свободной влаги в процессе хранения семян приводит к целому ряду биохимических реакций, сопровождающихся выделением теплоты (саморазогревание), гидролизу масел с образованием свободных жирных кислот. Повышение температуры усиливает рост микроорганизмов, ускоряет процессы денатурации белка и окисления жира.

Критической называется влажность, при которой в семенах появляется свободная влага. Критическая влажность зависит от содержания протеинов, углеводов, липидов. От величины критической влажности зависит температура хранения.

Влаготермическая обработка мятки вызывает ряд химических и биохимических процессов:

- ферментативный гидролиз глицеридов и фосфолипидов под действием ферментов (липаз и фосфолипаз);
- окисление жира (липоксигеназы);
- при нагревании свыше 90°C происходит денатурация белков, а изменение структуры приводит к инаktivации ферментов;
- гидролиз гликозидов и специфических для отдельных видов жиров веществ.

Прессовое и экстракционное масла не идентичны по составу: экстракционное содержит больше сопутствующих веществ.

$T_{всп}$ экстракционного масла <225°C свидетельствует о наличии в нем примеси бензина, направлять такое масло на гидратацию опасно.

Высокое содержание слизей в льняном, рапсовом и горчичном маслах препятствует осаждению фосфолипидов. Слизи представляют собой единый каркас нитей полисахаридов, гликолипидов.

Повышенное содержание полиненасыщенных ЖК увеличивает скорость окисления масел. Масла с высоким содержанием линолевой кислоты (20–80%) (конопляное, льняное), окисляясь в тонком слое, обладают способностью к самовоспламенению.

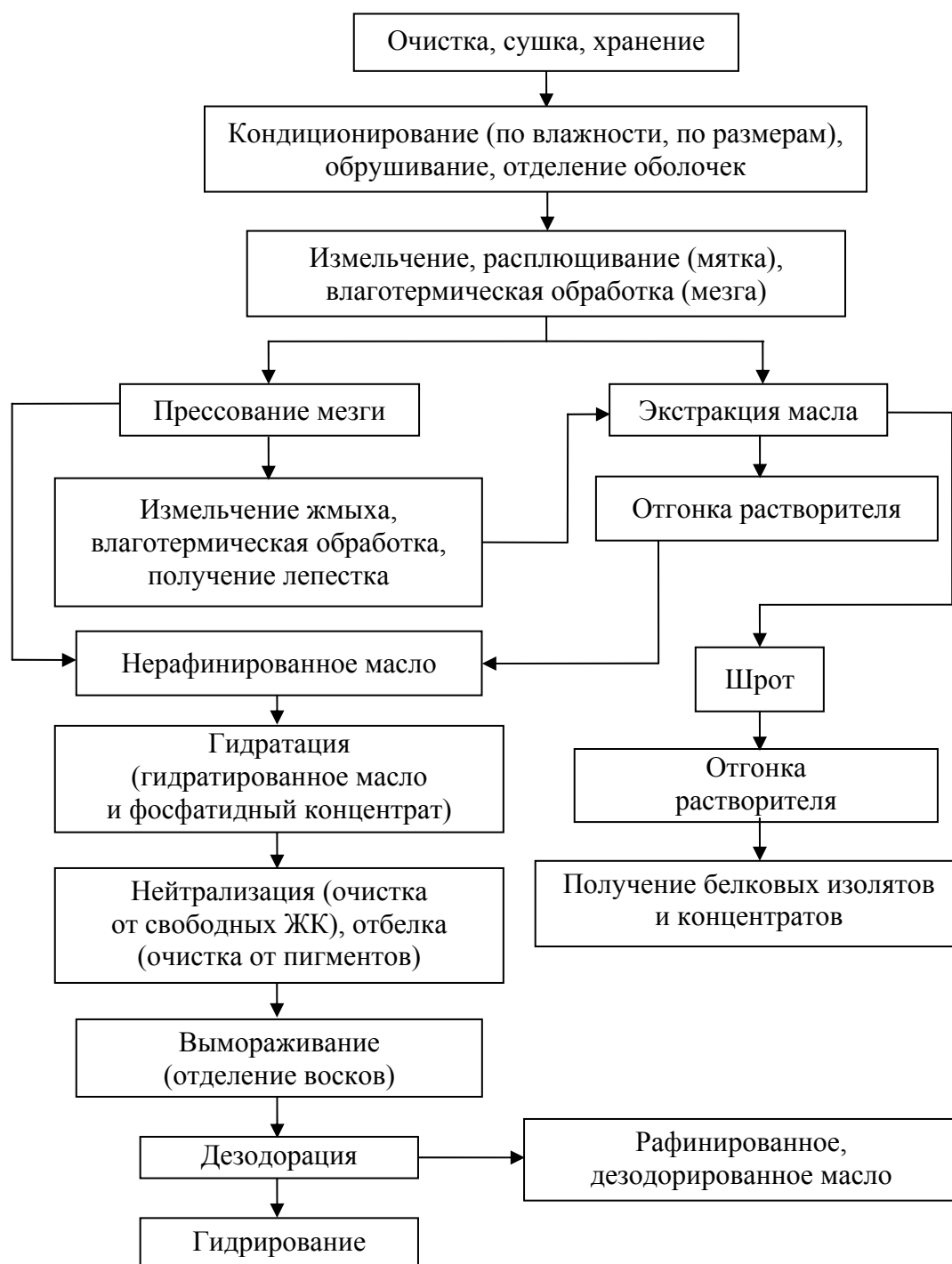


Рис. 6.1. Схема переработки семян масличных культур

6.2. Химические процессы при взаимодействии жиров с водой, кислотными и основными реагентами

Гидратация растительных масел

Назначение процесса. Процесс гидратации заключается в обработке нерафинированных растительных масел водой или паром. При этом находящиеся в маслах фосфолипиды присоединяют воду (гидратируются) и выделяются в виде осадка, называемого фосфатидной эмульсией. Содержание воды в этой эмульсии 45–75%, остальное – фосфолипиды и увлеченное в осадок растительное масло.

После сушки фосфатидной эмульсии в вакууме получают фосфатидный концентрат, представляющий собой ценный пищевой и кормовой продукт. В промышленности выпускаются подсолнечные, соевые и рапсовые фосфатидные концентраты, характеристика которых представлена в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Показатели качества фосфатидного концентрата

Показатели	Пищевой концентрат, сорт			Кормовой концентрат
	высший	1-й	2-й	
Цветное число, мг йода, не более	10*	18*	18	Не нормируется
Массовая доля, %, не более влаги и летучих веществ	1,0	1,0	1,0	3,0
фосфатидов	60	55	50	40
масла	40	45	50	60
веществ, не растворимых в диэтиловом эфире	1,5	2,0	3,0	5,0
Кислотное число масла, выделенного из фосфатидного концентрата, мг КОН/г, не более	10	18	18	25**

* Для пищевого фосфатидного концентрата высшего и 1-го сортов, применяемого в хлебопекарной промышленности и для производства мучных изделий, цветное число должно быть не более 8 мг йода.

** Для рапсового фосфатидного концентрата этот показатель может достигать до 30 мг КОН/г.

Как эмульгаторы и увлажняющие вещества фосфатидные концентраты используются при выпечке хлеба, приготовлении пирогов, пирожных, печенья, заменителей молока и яиц в детском

питании, а также как антиразбрызгиватели в маргарине и для устранения ломкости в шоколаде и карамели. Добавки фосфатидных концентратов в пищевые продукты составляют 0,1–2,0%.

Эти концентраты используются как питательные добавки к комбикормам и шротам. Наличие фосфатидов в рационе пушных зверей увеличивает густоту шерсти и придает ей блеск.

Как эмульгаторы, диспергаторы и увлажнители фосфатидные концентраты применяются также при производстве ряда фармацевтических и косметических препаратов, а также в технических целях (смазки, краски, покрытия, эмульсии).

Фосфолипиды отделяют не только для получения фосфатидных концентратов, но и для облегчения целого ряда процессов очистки и переработки жиров.

Из-за высокой поверхностной активности фосфолипиды способствуют стабилизации эмульсий и увеличивают отходы при щелочной нейтрализации жиров; препятствуют отделению восков при вымораживании жира; отравляют катализаторы гидрогенизации и переэтерификации жиров; снижают эффективность сорбентов в процессе отбеливания жиров; термически не устойчивы (создают нагар в аппаратах) при дезодорации жиров.

Глубина очистки масла от фосфатидов является одним из важнейших качественных показателей гидратированного масла. Так, в гидратированном подсолнечном масле высшего сорта массовая доля фосфолипидов не превышает 0,1%, 1-го сорта – 0,2 и 2-го – 0,25%.

Характеристика сырья. Высоко содержание фосфатидов в соевом масле, меньше – в хлопковом, рапсовом и льняном, еще меньше – в подсолнечном. Выход фосфатидного концентрата при гидратации соевого масла обычно составляет 2–4%, подсолнечного – около 1%.

Физико-химическая сущность процесса. Фосфолипиды в масле находятся преимущественно в форме сферических коллоидных частиц – мицелл, в которых полярные частицы молекул фосфолипидов образуют ядро, а неполярные углеводородные радикалы – оболочку. Вода, проникая внутрь мицелл, гидратирует полярные группировки, мицелла разрывается, и гидратированные молекулы фосфолипидов объединяются в новую мицеллу, имеющую обратное строение – неполярные радикалы внутри, а гидратированные полярные группы – снаружи. Новые (гидратированные) мицеллы объединяются друг с другом (коагулируют) и выпадают в осадок.

При гидратации не удастся полностью удалить фосфолипиды из-за наличия в их составе трудногидратируемых производных Са и Mg. Ионы указанных металлов связывают фосфатные группы соседних молекул в ядре мицеллы, препятствуют проникновению в них воды и разрушению.

Кроме того, примеси в маслах так называемых слизей образуют гель из переплетенных нитей полисахаридов (пектинов, крахмала, гемицеллюлоз, гликолипидов и гликопротеинов). Такая структура геля тоже препятствует коагуляции и осаждению гидратированных фосфолипидов из масла.

Выбор технологических параметров процесса. Выбор параметров гидратации обусловлен следующим:

– при температурах 20–40°C наиболее прочны ассоциаты фосфолипидов с водой, но скорость процесса мала из-за высокой вязкости масла; кроме того, серьезную помеху для коагуляции создают гели слизей и высокая прочность при данной температуре оболочки мицелл фосфолипидов, содержащих радикалы насыщенных кислот;

– режим гидратации масел при 50–60°C водой в количестве 1–4% до недавнего времени считался основным; остаточное содержание фосфолипидов в подсолнечном масле 0,15–0,25%, соевом – 0,22–0,30%; увеличить степень очистки масла удастся проведением гидратации в магнитном поле, повышающей прочность ассоциатов фосфолипидов с водой;

– высокотемпературная гидратация (105–120°C) с последующим охлаждением (60–80°C) осуществляется смешением масла с паром или водой; эти условия являются оптимальными, так как увеличивается скорость диффузии и растворимость воды в масле, облегчается гидратация фосфолипидов из-за диссоциации мицелл на отдельные молекулы, разрушаются полисахаридные цепи слизей, что устраняет помехи коагуляции гидратированных фосфолипидов.

Последующее охлаждение способствует повышению прочности ассоциатов фосфолипидов с водой. Остаточное содержание фосфатидов в гидратированном подсолнечном масле составляет 0,05–0,12%, в соевом – 0,13–0,22%.

Требования к качеству реагентов и сырья. Вода для гидратации не должна содержать примеси солей кальция и магния из-за возможности образования трудногидратируемых фосфатидов (т.е. жесткая вода не допустима). Применяют конденсат или умягченную воду.

Масло должно содержать минимальное количество полисахаридных примесей. Для этого первичная очистка и режимы маслосодобывания должны обеспечивать максимальное разрушение и удаление гликопротеиновых и гликолипидных комплексов.

Гидролиз жиров

Назначение и общая характеристика процесса. Гидролиз, или расщепление жиров водой, проводят с целью получения глицерина и жирных кислот.

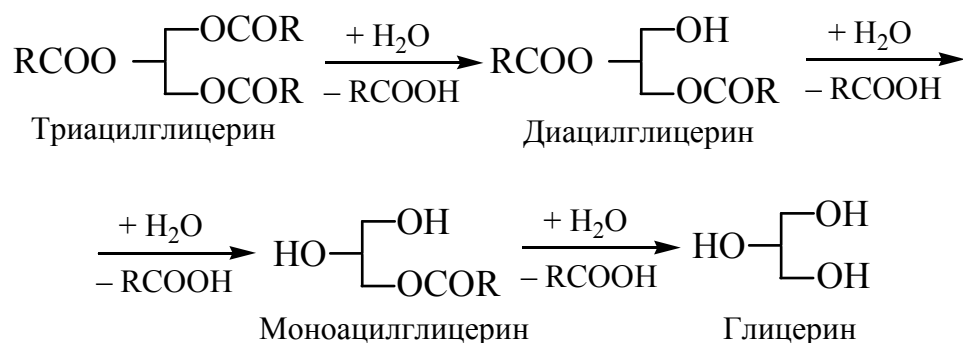
Гидролиз жира, катализируемый смесью нафтеновых сульфокислот и серной кислоты (контакт Петрова), проводимый при 100°C и атмосферном давлении, получил название ацидификационный (т.е. кислотный), или контактный, способ расщепления жиров. Недостатком этого способа является наличие загрязнений в продуктах реакции. Глицериновая вода окрашена в темный цвет, содержит примеси серной кислоты и продуктов разложения ею жира. Полученный из такой воды глицерин обладает высокой зольностью (примеси сернокислых солей), а дистиллированные жирные кислоты содержат примесь сульфокислот.

В жестких условиях, при высоких температурах и давлении (200–250°C, 2,0–3,5 МПа) гидролиз жира протекает в отсутствие катализаторов и называется безреактивным расщеплением жиров. Этот способ получил широкое распространение в промышленности, так как позволяет получать наиболее чистые глицерин и жирные кислоты. Продолжительность процесса и глубина расщепления жира определяются назначением конечного продукта. Если жирные кислоты идут на приготовление мыла, достаточно глубины расщепления 90%, а если на последующую дистилляцию – 97% и выше.

Использование при высокотемпературном гидролизе (200–250°C) в качестве катализаторов кальция, магния или цинка усложняет очистку образовавшихся жирных кислот и глицерина, но позволяет сократить длительность процесса и уменьшить давление до 0,6–0,8 МПа. Лучшим, хотя и более дорогим, ускорителем является оксид цинка с добавлением 15% металлического цинка. Жирные кислоты получают светлыми и могут без очистки идти на изготовление ядровых мыл, тем более что при взаимодействии со щелочью образуются растворимые и удаляемые с водой цинкаты натрия.

Промышленное производство фермента липазы позволяет в перспективе внедрить ферментативный гидролиз жиров. Высокая стоимость фермента окупается отсутствием энергетических затрат – гидролиз жира протекает с высокой скоростью и при комнатной температуре. При получении масел и жиров, особенно при их плохой первичной очистке, в жиры попадают тканевые элементы, содержащие липазу. Поэтому плохо профильтрованные влажные жиры могут при хранении гидролизоваться, что сопровождается увеличением их кислотного числа. Это особенно заметно при хранении нерафинированного влажного касторового масла, а также при хранении влажных масел, в которых развиваются плесени и дрожжи, вырабатывающие липазу.

Химия процесса. При кислотном гидролизе жиров при температурах около 100°C реакция протекает на границе раздела фаз жир – вода. При этом процесс идет ступенчато: триацилглицерины гидролизуются до диацил-, далее до моноацилглицеринов и на завершающей стадии – до глицерина:



При переходе от три- к ди- и далее моноацилглицеринам их поверхностная активность увеличивается. В соответствии с этим увеличивается вероятность нахождения указанных соединений на границе раздела фаз и скорость их гидролиза. Поэтому моно- и диацилглицерины оказываются промежуточными продуктами реакции, доля которых незначительна и убывает к концу процесса. Примеси моно- и диацилглицеринов в не полностью расщепленном жире приводят к снижению выхода глицерина по сравнению с теоретическим.

На границе раздела фаз ацилглицерины ориентированы своими полярными группами (–O–CO–, –OH) в воду, а углеводородными радикалами – в жир. При этом молекулы с непредельными радикалами занимают на межфазной поверхности большую площадь, чем с насыщенными.

Следовательно, количество сложноэфирных групп, находящихся в контакте с водой, будет меньше у ацилглицеринов с ненасыщенными алкильными радикалами. По этой причине скорость гидролиза жиров уменьшается с ростом их ненасыщенности.

Молекулы глицеридов насыщенных кислот занимают на границе раздела фаз жир – вода одинаковую площадь независимо от длины радикалов. Поэтому скорость гидролиза не растворимых в воде насыщенных ацилглицеринов близка.

При безреактивном расщеплении жиров реакция протекает при высоких температурах (200–250°C) и давлении до 3 МПа. В этих условиях жиры и особенно образующиеся при расщеплении жирные кислоты могут растворять большое количество воды (до 25%). Теоретический же расход воды на гидролиз жиров составляет всего 6–8%. В связи с этим реакция между глицеринами и водой протекает уже не на границе раздела фаз, а непосредственно в жировой фазе. В таких условиях скорость реакции гидролиза сложного эфира $R_1-CO-O-R_2$ определяется только пространственными препятствиями в присоединении молекулы воды к группе $C=O$, т.е. чем меньше объемы R_1 и R_2 , тем выше скорость реакции.

Следовательно, скорость гидролиза будет возрастать при переходе от три- к ди- и моноацилглицеринам. Аналогично она возрастает и с уменьшением длины углеводородных ацильных радикалов жиров. При этом разница в скорости гидролиза глицеридов насыщенных и ненасыщенных кислот уже не будет существенной.

Выбор технологических режимов гидролиза. Определяется выбором требованием к качеству жирных кислот и глицерина, величиной отходов и потерь, экологичностью (сточные воды, выбросы) и энергоемкостью. Наилучшее качество продуктов реакции достигается при безреактивном расщеплении. Однако повышение температуры выше 250°C и давления более 3 МПа нежелательно из-за термодеструкции и полимеризации жиров (особенно сильно ненасыщенных или окисленных).

Требования к качеству реагентов. В воде не допускается присутствие неорганических примесей, так как, оказываясь в глицериновой воде, они повышают зольность глицерина.

Необходима очистка жиров от белковых, слизистых веществ и фосфатидов. Эти вещества являются поверхностно-активными

на границе раздела фаз жир – вода и снижают скорость гидролиза. При высокотемпературном «безреактивном» гидролизе, протекающем в жировой среде, эти ПАВ приводят к вспениванию массы и мешают проведению гидролиза. Наличие примесей ПАВ отрицательно сказывается и на качестве дистиллированных жирных кислот, в которые попадают продукты гидролиза и термодеструкции примесей. Следовательно, на гидролиз необходимо направлять только рафинированные жиры и масла. Без рафинации можно брать саломасы и хорошо гидратированное подсолнечное масло.

6.3. Взаимодействие жиров, жировых отходов, жирозаменителей, сопутствующих веществ и примесей с кислотными реагентами

Очистка жиров (кислотная рафинация)

Назначение кислотной рафинации состоит в очистке жиров от фосфатидов, гликолипидов, гликопротеинов, красящих веществ и металлических мыл.

Обработка масел кислотой позволяет перевести негидратируемые формы фосфатидов в гидратируемые и удалить их на последующей стадии гидратации. Например, при получении олифы из льняного масла сильно мешают фосфатиды, но не мешают свободные жирные кислоты. Обработка нерафинированного льняного масла 75–85%-ной фосфорной кислотой в количестве 0,3% массы масла при 50–60°C позволяет при последующей гидратации получить остаточное содержание фосфатидов не более 0,13%.

Путем обработки гидратированных масел (подсолнечного, соевого, рапсового) концентрированной H_3PO_4 (в количестве 0,06–0,10% массы масла) и дальнейшей нейтрализации щелочью удается резко (до 0,05% и менее) снизить остаточное содержание фосфатидов.

Химизм процесса заключается в извлечении катионов Ca и Mg из фосфолипидов и перевода их в гидратируемую форму, а также в гидролизе соединений, содержащих фрагменты углеводов (гликолипиды, гликопротеины, слизи), что резко облегчает их гидратацию и осаждение совместно с фосфолипидами.

Под действием кислот происходит извлечение магния из хлорофиллов, а натрия, никеля, меди, железа из соответствующих мыл.

Часто с большей эффективностью для извлечения металлов из фосфолипидов и мыл применяют различные комплексообразующие соединения.

Выбор реагентов и технологических режимов

Для очистки сильнозагрязненных темноокрашенных жиров и масел применяется концентрированная серная кислота в количестве 0,5–1,5%. Температура масла до рафинации не должна превышать 15–20°C во избежание разогрева выше 25°C, так как при более высоких температурах протекают реакции присоединения кислоты по связи С=C и даже замещения жирной кислоты в ацилглицеринах на серную. При обработке масел концентрированной серной кислотой на дно реактора оседают окрашенные в черный цвет хлопья продуктов деструкции фосфатидов, пигментов, производных углеводов.

Разбавленная серная кислота (1–10%) не дает реакций присоединения, но приводит к заметному гидролизу жиров. Недостатки использования серной кислоты – сильное корродирующее действие на оборудование, образование побочных продуктов взаимодействия.

Фосфорная кислота наиболее широко используется в рафинации жиров. Ее корродирующее действие (особенно концентрированной) значительно слабее по сравнению с серной.

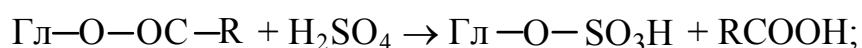
Лимонная кислота также требует кислотостойкого оборудования. Она довольно дорогая и используется только для удаления натриевых мыл и иногда мыл катализаторных металлов.

Сульфатирование жиров

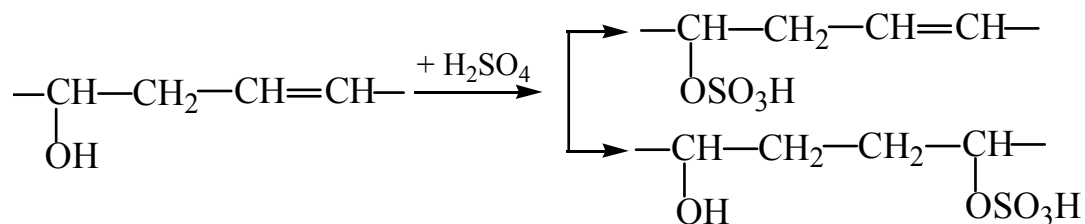
Сульфатирование жиров (т.е. введение в молекулы группы –O–SO₃H) применяют для получения поверхностно-активных веществ. В качестве сульфатирующих агентов используют H₂SO₄, HSO₃Cl, SO₂Cl₂.

В текстильной промышленности при крашении, печати и других видах обработки тканей и пряжи и для закрепления окраски на волокнах используют так называемое ализариновое масло – продукт взаимодействия концентрированной серной кислоты и касторового масла, нейтрализованный затем щелочью. Процесс протекает при 30–35°C, при этом происходит одновременно несколько реакций:

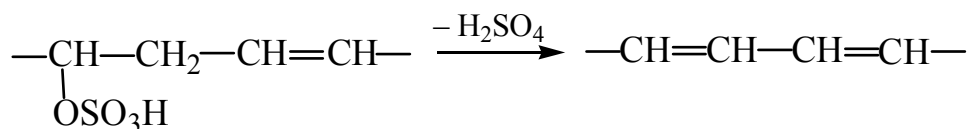
– ацидолиз с частичной заменой в глицеридах жирных кислот (Гл) на серную кислоту:



– сульфатирование гидроксильных групп рицинолевой кислоты и присоединение серной кислоты по месту двойной связи:

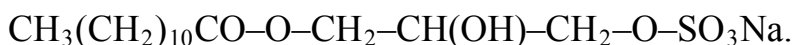


Главным направлением реакции является образование сульфатированных по гидроксильной группе глицеридов рицинолевой кислоты. Повышение температуры выше 40°C приводит к отщеплению сульфатной группы и образованию, а затем и полимеризации сопряженных диеновых соединений:



Серной кислотой в промышленном масштабе обрабатывают не только касторовое масло, но и многие другие растительные масла, а также жиры рыб и морских животных. Сульфатированные продукты применяются в меховой и кожевенной промышленности. Они обладают большой эмульгирующей способностью и используются при жировании кожи и шкур животных после дубления.

Натриевые соли сульфатов моноацилглицеринов являются прекрасными моющими средствами, например, натриевая соль сульфата монолаурилглицерина (синтекс М):



Разложение соапсточного мыла

Для получения свободных жирных кислот соапстоки, предварительно доомыленные щелочью, разлагают при комнатной температуре 30%-ной серной кислотой. Выбор концентрации кислоты и температуры процесса позволяет исключить протекание нежелательных реакций сульфатирования жирных кислот. Кроме того, повышение температуры недопустимо из-за вспенивания массы и возможности выброса ее из реактора.

После отделения и промывки свободные жирные кислоты направляют на дистилляционную очистку. Примесь продуктов сульфатирования в жирных кислотах вызывает коррозию оборудова-

дования, а остатки неразложенного мыла – вспенивание массы в дистилляционной установке.

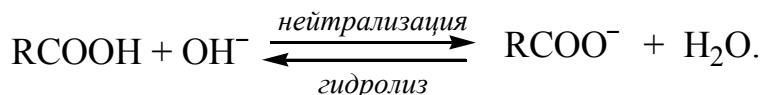
Нейтрализация свободных жирных кислот (щелочная рафинация жиров)

Назначение щелочной рафинации жиров главным образом состоит в их очистке от свободных жирных кислот. Кроме того, при обработке жиров растворами щелочи из них удаляются и другие вещества кислотного характера – следы минеральных кислот, продукты сульфатирования и фосфатирования жиров, производные фенолов (госсипол и др.). Удаляются также вещества, разлагаемые щелочью и адсорбируемые на соапстоке (производные углеводов, белков, часть фосфолипидов, пигменты).

В качестве щелочных реагентов для нейтрализации применяют водные растворы NaOH, Na₂CO₃, редко KOH и NH₃. Самым удобным реагентом является NaOH, самым дешевым – Na₂CO₃. Недостатком использования карбоната натрия является сильное пенообразование из-за выделения при нейтрализации кислот диоксида углерода.

Химические и физико-химические основы процесса состоят в следующем.

Взаимодействие жирной кислоты и щелочи протекает на границе раздела фаз жир – вода:



Нейтрализация практически мгновенна, поэтому ее скорость определяется скоростью диффузии (точнее, массопереноса) молекул кислоты из жира к межфазной поверхности. Возникающее при нейтрализации кислоты мыло является поверхностно-активным веществом, поэтому на границе раздела фаз образуется мыльная пленка, молекулы которой ориентированы анионом карбоксильной группы в водно-щелочную фазу, а углеводородным радикалом – внутрь жира.

Контактируя с водой, молекулы мыльной пленки гидролизуются, а образующиеся молекулы жирных кислот могут вновь диффундировать в жир. Гидролиз мыла – реакция, обратная нейтрализации жирных кислот. В начале процесса при большой концентрации свободных жирных кислот в жире скорость

нейтрализации намного больше скорости гидролиза, но по окончании процесса и достижении равновесия эти скорости выравниваются и приводят к определенному равновесному остаточному содержанию свободных жирных кислот в жировой фазе. Поэтому при щелочной рафинации полностью извлечь свободные жирные кислоты из жира не удается.

Для большинства растительных масел, саломасов и животных жиров остаточное содержание кислот после нейтрализации составляет 0,06–0,12% ($KЧ = 0,12–0,25$ мг КОН/г).

Отсутствие воды или мыльной пленки на границе раздела фаз исключает либо сам процесс гидролиза, либо равновесный переход свободных кислот в жировую фазу, и нейтрализация становится необратимой. На этом основан, например, метод определения кислотного числа при титровании жиров щелочью в спирто-эфирном растворе.

При щелочной рафинации возникают следующие побочные химические процессы:

- омыление нейтрального жира;
- омыление фосфолипидов;
- разрушение (гидролиз) углеводовсодержащих производных (гликолипидов, гликопротеинов, слизи и т.д.);
- разрушение пигментов (частичное омыление хлорофиллов, образование госсиполатов натрия, аппогоссипола и т.д.).

Наряду с химическими происходят побочные физико-химические процессы:

- образование эмульсий типа «вода в масле» и «масло в воде»;
- разрушение эмульсий, образование гидратированных мицелл мыла, коагуляция или объединение мицелл в хлопья и их осаждение (соапсток); разрушению эмульсий способствует добавление в водно-щелочной раствор электролитов (например, натрия хлорида);
- адсорбция на поверхности хлопьев мыла пигментов и других сопутствующих веществ;
- растворение нейтрального жира в мицеллах мыла (солюбилизация жира); в результате часть жира уносится с соапстоком, что приводит к увеличению отходов при рафинации; процесс нейтрализации характеризуют коэффициентом нейтрализации K_n :

$$K_n = \frac{\% \text{ отходов при рафинации (в пересчете на жирные кислоты)}}{\% \text{ свободных жирных кислот в нерафинированном жире}}$$

В идеале $K_n = 1$, т.е. удаляются только свободные жирные кислоты. В действительности же он всегда больше 1, так как в отходы попадает солилизированный нейтральный жир, омыленный жир и уносимые с соапстоком сопутствующие вещества и продукты их разложения.

Выбор условий протекания реакции и требования к сырью сводятся к следующему.

Для щелочной нейтрализации применяются растворы NaOH в широком диапазоне концентраций: слабые – до 90 г/л; средние – 90–150; концентрированные – свыше 150 г/л.

При работе со слабыми растворами щелочи образуются особенно стойкие эмульсии «вода в жире». Поэтому недопустимо энергичное перемешивание, а температуру для снижения эмульгирования желательно поднять до 70–95°C.

Широкое применение получил метод рафинации жиров в мыльно-щелочной среде, основанный на непрерывном пропускании капель жира через раствор щелочи 8–13 г/л. Образующееся при нейтрализации кислот мыло почти полностью растворяется в слабощелочном растворе, а всплывающий жир отделяется от мыльно-щелочного раствора в специальном противоточном нейтрализаторе.

Достоинствами метода являются минимальное количество отходов и потерь при рафинации (K_n менее 1,3), минимальный избыток щелочи (5–15%), максимальное удаление свободных жирных кислот из жира. Недостатки – получение разбавленных, требующих дальнейшего концентрирования (выпаривания в вакууме) соапстоков и высокие требования к качеству рафинируемого жира: КЧ не более 5 мг КОН/г; жиры должны быть светлыми и хорошо очищенными от отстоя и фосфатидов. Очень хорошие результаты получают при рафинации саломасов.

Влияние примеси фосфатидов на качество рафинации подсолнечного масла в мыльно-щелочной среде представлено табл. 6.2.

Фосфатиды располагаются на границе раздела фаз вода – жир, что заметно тормозит скорость нейтрализации жирных кислот и приводит к увеличению КЧ рафинированного масла. Кроме того, эмульгирующее действие фосфатидов приводит к стабилизации эмульсий мыльного раствора в масле. Аналогично фосфатидам действуют и другие примеси ПАВ в маслах.

Таблица 6.2

**Зависимость качества рафинации подсолнечного масла
от содержания в нем фосфолипидов**

Показатели нейтрализованного масла	Массовая доля фосфолипидов, %		
	0,10 (масло высшего сорта)	0,20 (масло 1-го сорта)	0,25 (масло 2-го сорта)
Кислотное число, мг КОН/г	0,12–0,15	0,20–0,22	0,20–0,25
Массовая доля мыла (до промывки), %, не более	0,001	0,025	0,030
Коэффициент нейтрализации K_n	1,03–1,04	1,12–1,17	1,25–1,33

Рафинация жиров растворами щелочи средней концентрации 90–150 г/л наиболее распространена при использовании нейтрализаторов периодического действия и сепарационных линий. Хорошая первичная очистка и гидратация позволяют лучше отделять соапсток от жира (K_n около 1,5).

Работа с очень концентрированными растворами щелочи (более 150, а иногда и более 250 г/л) ведется только в случае жиров труднорафинируемых с кислотным числом более 7 мг КОН/г или темноокрашенных (например, хлопковое масло).

Для хлопкового масла применяют метод рафинации эмульгированием с последующим разделением фаз с отстаиванием в нейтрализаторах. Для разрушения пигментов необходимы большой (иногда до 200%) избыток и высокая концентрация раствора щелочи. Во избежание омыления масла нейтрализацию проводят при низких (20–25°C) температурах. Для разрушения эмульсии и коагуляции соапстока масло нагревают до 45–50°C (а иногда и выше).

С этой же целью можно вводить раствор электролитов. Но во избежание образования стойких эмульсий недопустимо энергичное перемешивание или добавление воды в нейтрализованный концентрированный щелочью жир.

Достоинство метода – хороший результат по осветлению масел, недостаток – перерасход щелочи, большое количество отходов (K_n больше 2, иногда до 7) и соответственно низкий выход рафинированного масла. Графическая зависимость отходов при рафинации хлопкового масла от содержания в нем свободных жирных кислот представлена на рис. 6.2.

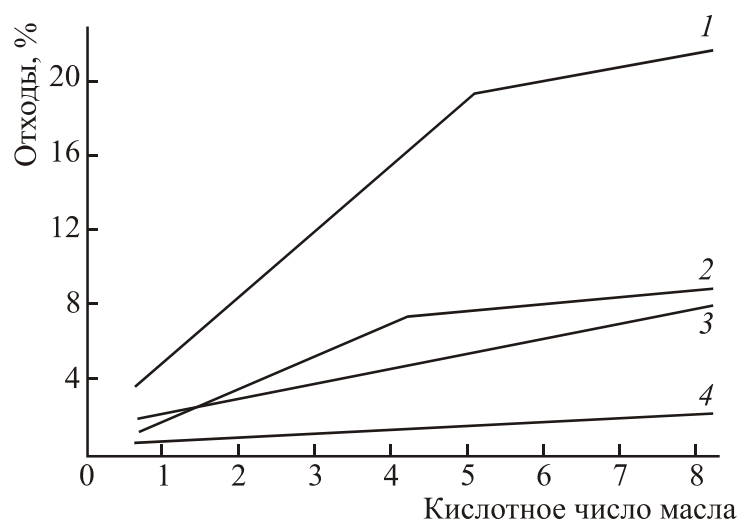


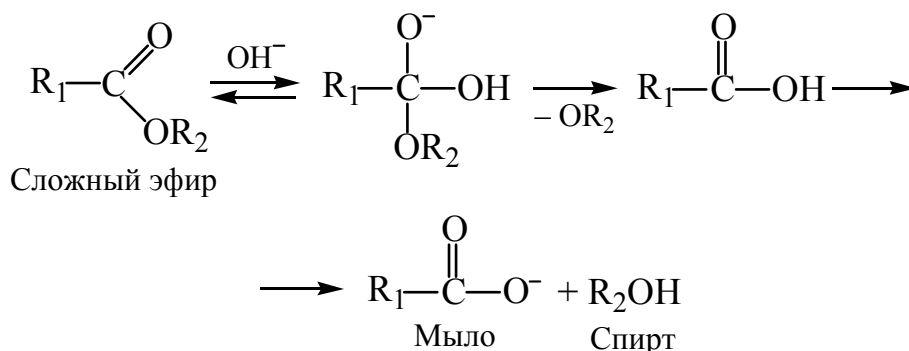
Рис. 6.2. Отходы щелочной нейтрализации в зависимости от кислотного числа хлопкового масла: 1 – общие отходы при рафинировании; 2 – отходы от эмульгирования; 3 – отходы от омыления; 4 – нежировые примеси

Омыление жиров

Под омылением понимают реакции гидролиза сложных эфиров, приводящие к образованию свободных спиртов и кислот, но в мыловарении омылением называют процесс получения мыла из нейтральных жиров при обработке их растворами едких щелочей.

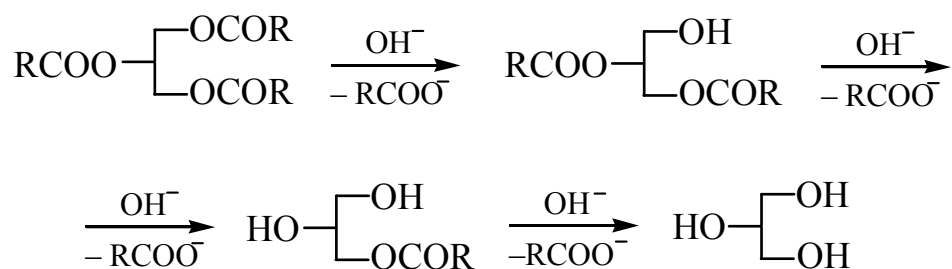
В промышленности омыление специально подобранных жировых смесей проводят для получения главным образом хозяйственного или туалетного мыла. В качестве щелочных реагентов применяют NaOH, Na₂CO₃.

Химические и физико-химические основы омыления жиров. Механизм реакции омыления сложных эфиров заключается в присоединении аниона OH⁻ к карбоксильному атому углерода с последующим отщеплением аниона спирта и далее в образовании мыла (соли жирной кислоты) и спирта:



Так как спирт с мылом не реагирует, реакция омыления необратима. Скорость реакции в гомогенной (однородной) среде определяется пространственными препятствиями к присоединению OH^- , которые создают радикалы R_1 и R_2 . Следовательно, чем меньше объемы указанных радикалов, тем выше скорость реакции.

Омыление жиров является гетерогенным процессом и протекает на границе раздела фаз жир – водный раствор щелочи. Также как и гидролиз, омыление жира протекает ступенчато:



Скорость омыления возрастает при переходе от три- к ди- и далее моноацилглицеринам. Поэтому процесс не приводит к значительному накоплению промежуточных продуктов и не является селективным.

Для ускорения реакции необходимо, чтобы поверхность контакта жира и раствора щелочи была максимальной. С этой целью в начале реакции смесь энергично перемешивают для создания эмульсии – мельчайших капелек одной жидкости в другой. Чем меньше диаметр капелек, т.е. чем больше дисперсность эмульсии, тем больше площадь контакта фаз жир – раствор щелочи и тем выше скорость реакции.

В очень тонких эмульсиях омыление жира протекает в 20–30 раз быстрее, чем в грубых.

Стабилизаторами эмульсии являются поверхностно-активные вещества, называемые эмульгаторами. В реакции омыления эмульгатором является само мыло, образующее пленку на границе жир – водный раствор.

Эмульсии жира и водного раствора щелочи легко разрушаются при высокой температуре или при увеличении концентрации электролитов (соли, щелочи). Поэтому для большей прочности эмульсии омыление жира начинают проводить при относительно невысокой температуре (60–80°C) и применяют растворы щелочи небольшой концентрации, примерно в 2 раза ниже предельной. Когда же в масле, где протекает реакция, степень омыления жира

повышается до 20% и эмульсия становится прочной, концентрацию раствора щелочи увеличивают почти до предельной (на 1–2% ниже), а температуру повышают до 100–105°C.

На рис. 6.3 приведена кривая, характеризующая скорость омыления жиров.

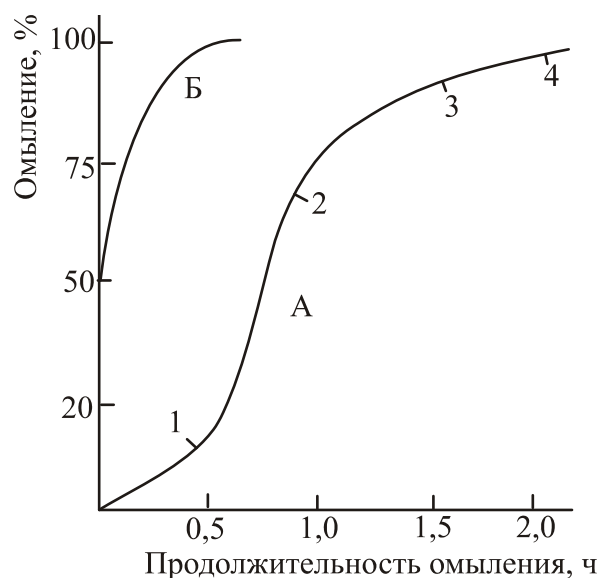


Рис. 6.3. Кривая скорости омыления жиров:
А – чистые жиры; Б – 50%-ный раствор жиров в мыле;
1, 2, 3, 4 – стадии процесса

Кривая показывает, что в первый период (до омыления 20% жира) процесс идет сравнительно медленно (стадия 1). Затем омыление идет быстро (стадия 2). В этот период (до омыления примерно 80% жира) весь жир уже практически растворен в мицеллах мыла.

К моменту, когда в реакцию вступило 80–85% жира, скорость омыления из-за снижения концентраций жира и щелочи в массе заметно уменьшается (стадия 3).

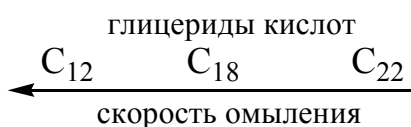
На завершающей стадии процесса, когда омылено уже более 96% жира, скорость становится чрезвычайно малой и последний отрезок (стадия 4) идет почти параллельно горизонтальной линии.

Реакция омыления является экзотермической, т.е. сопровождается выделением большого количества теплоты. Поэтому после омыления примерно 20% всей жировой смеси, когда процесс начинает идти наиболее энергично, загрузку остальной части жиров и щелочи ведут при отключении нагрева реактора, так как

выделяющейся теплоты достаточно для поддержания кипения мыльной массы. Это обеспечивает экономию пара и предупреждает выброс мыльной массы из реактора.

Омыление жира идет на границе раздела фаз, и скорость процесса определяется скоростью диффузии (массообмена) молекул мыла, триглицеридов и др., т.е. скоростью подхода и ухода молекул с межфазной поверхности.

Чем меньше размеры молекул и вязкость среды, тем выше скорость диффузии. По этой причине наиболее высока скорость омыления глицеридов низкомолекулярных кислот (кокосовое и пальмоядровое масла) и низка у высокомолекулярных (высокоэруковые масла – рапсовое, горчичное):



Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ), например фосфолипиды, концентрируясь на границе раздела фаз, тормозят омыление жиров. Низкомолекулярные ПАВ α - и β -нафтолы, ароматические альдегиды и т.д., обладая высокой диффузией, способствуют выходу молекул триглицеридов на межфазную поверхность и увеличивают скорость реакции.

Повышение температуры среды на 10°C приводит к увеличению скорости омыления в 1,3–1,6 раза, что также соответствует диффузионному характеру процесса.

Характер омыления нейтрального жира, солубилизованного в мицеллах мыла (доомыление соапстоков), отражается кривой Б на рис. 6.3. Так как устойчивая эмульсия уже образована, то и скорость процесса значительно возрастает.

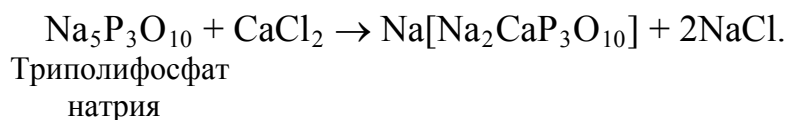
Аналогично протекает и омыление расщепленных жиров, содержащих 92–96% жирных кислот и 4–8% нейтрального жира. Реакция со щелочью осуществляется в две стадии – нейтрализации кислот (очень быстро) и омыления жира (соответствует стадиям 3 и 4, см. рис. 6.3). В целом реакция заканчивается примерно в 2 раза быстрее, чем при омылении нейтрального жира.

Выбор технологических режимов, требования к сырью и реагентам. Выбор режима определяется описанными выше закономерностями реакции омыления жиров. Учитывая повышение скорости омыления при взаимодействии щелочи не с чистыми жирами,

а с их смесями с жирными кислотами, для варки мыла применяют жировые смеси, содержащие свободные жирные кислоты.

Необходимо особо отметить, что при использовании для омыления жиров карбоната натрия следует принимать меры для удаления образующегося газообразного диоксида углерода. Для этого смесь продувают острым паром и сжатым воздухом. Кроме того, загрузку реагентов ведут по частям, в три-четыре приема, так как выделяющийся в процессе нейтрализации диоксид углерода способствует вспениванию мыльной массы и выбросу ее из котла.

Использование для приготовления раствора щелочи жесткой воды приводит к образованию не растворимых в воде мыл кальция и магния и снижению моющего действия полученного мыла. Для устранения жесткости к воде добавляют триполифосфат натрия, образующий комплексные соединения с солями кальция и магния:



Благодаря этим комплексам предотвращается образование нерастворимых кальциевых и магниевых мыл, а также повышается моющее действие натриевых мыл.

Состав и качество жировой смеси. Состав смеси определяется назначением получаемого мыла. Классическая рецептура твердого туалетного мыла предусматривает содержание насыщенных жирных кислот около 60%. Из них примерно 40% составляют кислоты C_{10} – C_{16} и около 1,5% – кислоты C_6 – C_{10} . Кроме того, олеиновой кислоты должно быть примерно 35%, линолевой и более ненасыщенных – около 3%, содержание синтетических кислот C_6 – C_{10} – от 13 до 25%.

В жировых рецептурах хозяйственного мыла отношение ядровых жиров к клеевым должно составлять 60–85 : 40–15, а отношение насыщенных к ненасыщенным (олеиновой) 60–75 : 40–25. Содержание жирных кислот и жирозаменителей с температурой застывания ниже 20°C не должно превышать 20%. Синтетические кислоты вводятся в рецептуру жирового сырья хозяйственного мыла в очень широком интервале (до 80% и более).

Жиры, направляемые на омыление, не должны содержать поверхностно-активных веществ (фосфолипидов, гликолипидов, липопротеидов и т.д.), а при получении туалетного и высококачественного хозяйственного мыла в жирах не должно быть и красящих веществ.

Физико-химические основы действия электролитов на мыльный клей

По окончании нейтрализации жирных кислот и омыления в процессе варки мыла образуется прозрачная масса, называемая мыльным клеем. Она представляет собой коллоидную систему, в которой молекулы находятся в двухслойных пластинчатых мицеллах. В этих мицеллах молекулы мыла обращены углеводородными радикалами навстречу друг другу, а полярными группами $-\text{COO}-\text{Na}^+$ в сторону воды (рис. 6.4).

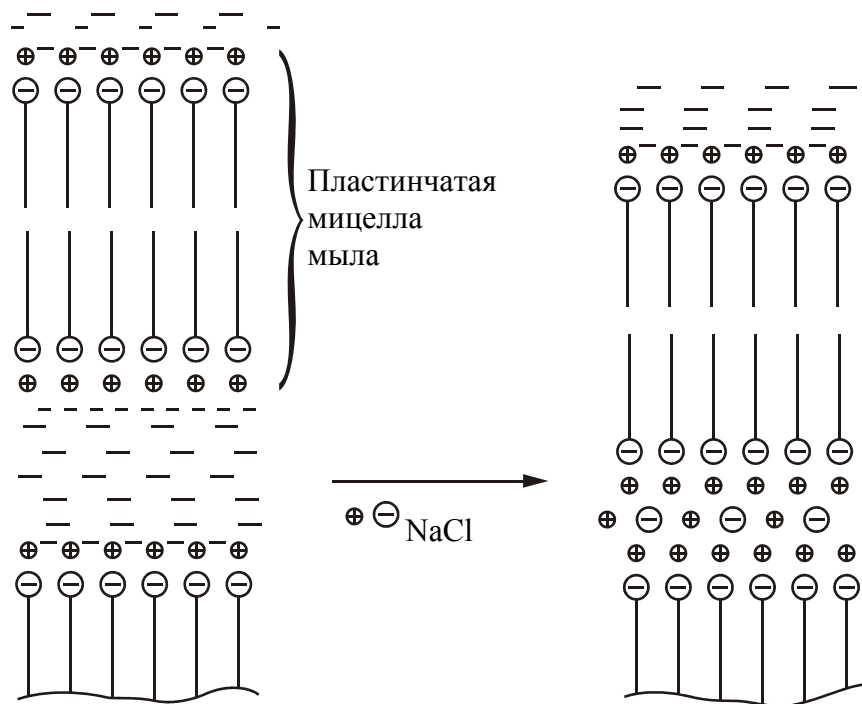


Рис. 6.4. Коагуляция мицелл мыла под действием электролитов

Мицеллы отталкиваются друг от друга, так как их поверхности имеют одноименный заряд. Добавление электролита подавляет диссоциацию молекул и приводит за счет адсорбции противоположно заряженных ионов к перезарядке отдельных участков поверхности и притяжению (коагуляции) мицелл.

Коагуляция мыла под действием электролита называется высаливанием. Выделяемая при высаливании мыльного клея масса, содержащая большую концентрацию мыла и меньшую воды, называется ядровой фазой, или ядром.

В результате выделения из мыльного клея ядра, содержащего не менее 60 % мыла (в пересчете на жирные кислоты), концентрация

оставшегося раствора мыла уменьшается. Этот раствор называется клеевой фазой, или подмыльным клеем.

При дальнейшем добавлении электролита в мыльный клей из него практически полностью выделяется мыло и остается только водный раствор электролитов и глицерина, называемый подмыльным щелоком (рис. 6.5).



Рис. 6.5. Фазовое состояние реакционной массы в мыловаренном котле в процессе высаливания:
МК – мыльный клей; Я – ядровое мыло; К – клеевая фаза (подмыльный клей); Щ – водная фаза (подмыльный щелок)

Концентрация электролита в водной фазе мыльного раствора, при которой из него полностью выделяется мыло, называется предельной. Для каждого электролита, как и для мыла из различных жирных кислот, существует своя величина предельной концентрации электролита. Как правило, эта величина тем больше, чем выше растворимость мыла в воде, т.е. она увеличивается с ростом числа двойных связей и уменьшением длины углеводородного радикала.

В табл. 6.3 приведена предельная концентрация NaOH для высаливания мыла, сваренного из отдельных жирных кислот и различных жиров.

Высаливающее действие различных электролитов колеблется в довольно широком интервале (табл. 6.4).

Следовательно, для получения такого же высаливающего эффекта, который дает 1 кг NaOH, нужно взять 1,15 кг NaCl или 2,11 кг Na₂CO₃.

Понижение температуры при высаливании мыльного клея (ниже 100°C) увеличивает высаливающее действие электролита.

Содержание глицерина в мыльном клее снижает степень диссоциации электролита и повышает его предельную концентрацию (при 5% глицерина – на 0,5%, при 10% – на 1%).

Таблица 6.3

**Предельная концентрация NaOH
для высаливания мыл из жирных кислот и жиров**

Жирная кислота	Предельная концентрация NaOH, %	Растительное масло и животный жир	Предельная концентрация NaOH, %
Лауриновая (12 : 0)	11,9	Масло: касторовое кокосовое пальмоядровое подсолнечное пальмовое соевое хлопковое рапсовое (высоко-эруковое) Жир: говяжий свиной	23,0 17,7 13,6 4,6 5,0 5,6 5,3 3,7 4,6 5,3
Миристиновая (14 : 0)	7,7		
Пальмитиновая (16 : 0)	4,6		
Стеариновая (18 : 0)	2,9		
Олеиновая (18 : 1)	4,2		
Линолевая (18 : 2)	6,6		
Эруковая (22 : 1)	1,4		

Таблица 6.4

Высаливающее действие электролитов

Электролиты	Высаливающее действие
NaOH	1,0
NaCl	0,87
Na ₂ CO ₃	0,474

Величину предельной концентрации электролита для смеси мыл (K_3) можно считать величиной аддитивной и находить ее как сумму предельных концентраций электролита каждого индивидуального мыла (K_i) с учетом процентного содержания (C_i) в жирнокислотном составе смеси соответствующим мылам жирных кислот: $K_3 = \sum C_i K_i / 100$.

Так, для высаливания мыла, состоящего из смеси натриевых солей стеариновой (50%), пальмитиновой (10%) и олеиновой (40% жирнокислотного состава) кислот, предельная концентрация NaOH составляет

$$K_3 = (50 \cdot 2,9 + 10 \cdot 4,6 + 40 \cdot 4,2) / 100 = 3,59\%$$

Предельная концентрация NaCl соответственно $3,59 / 0,87 = 4,13\%$.

По способности мыльного клея, полученного при омылении жира (или нейтрализации жирных кислот), расслаиваться и выделять мыло под действием электролитов жиры делятся на клеевые и ядровые.

Клеевые жиры образуют мыла, стойкие к действию электролитов до предельной концентрации хлорида натрия в растворе 20%. К клеевым жирам относятся касторовое масло, кокосовое и пальмово-ядровое. Синтетические жирные кислоты фракции C_{10} – C_{16} относятся к клеевым жирам, а фракции от C_{17} и выше – к ядровым.

Ядровые жиры образуют мыла, высаливаемые из мыльного клея при концентрации хлорида натрия до 7%.

К ядровым жирам относится подавляющее большинство жиров.

В нашей стране наибольшее значение в мыловарении имеет подсолнечное масло, которое используют преимущественно в гидрированном виде, жиры наземных животных и синтетические жирные кислоты.

Переэтерификация жиров

Переэтерификация представляет собой обмен ациальными группами внутри или между молекулами ацилглицеринов. В первом случае процесс называется внутримолекулярной переэтерификацией, во втором – межмолекулярной. На практике оба процесса протекают одновременно.

Назначение процесса заключается в изменении консистенции, температуры плавления и устойчивости кристаллической структуры жира или смеси жиров.

При переэтерификации в одной фазе процесс заканчивается вероятностным (статическим) распределением ациальных групп в молекулах глицеридов. При низкотемпературной (15–30°C) переэтерификации процесс сопровождается выпадением высокоплавких глицеридов в виде твердой фазы и называется направленной переэтерификацией. Этот процесс имеет место при переработке свиного жира, пальмового и некоторых других растительных масел.

В нашей стране переэтерификация, главным образом статическая, используется в производстве пластичных пищевых жиров для маргариновой продукции. Основой для этих жиров является пластифицированный саломас, характеризующийся стандартными физико-химическими показателями (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Показатели саломаса для маргариновой продукции

Показатели	Марка 1-5	Марка 2-3
Температура плавления, °С	25–34	28–35
Твердость при 15°С, г/см	40–130	40–130
Массовая доля твердых триглицеридов при 20°С, %	6–19	6–19
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,5	0,5
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,30	0,30

Для производства хлебопекарных жиров вырабатывается пластифицированный саломас марки 1-5 с показателями (табл. 6.6).

Таблица 6.6

Показатели саломаса для хлебопекарных жиров

Наименование показателей	Значение показателей
Температура плавления, °С, не более	25
Твердость при 15°С, г/см, не более	60
Массовая доля твердых триглицеридов при 20°С, %, не более	10

С 1978 г. освоено промышленное производство кондитерского жира путем глубокого гидрирования и последующей переэтерификации пальмоядрового масла (с небольшой добавкой хлопкового масла).

Разработана технология получения салатного масла, включающая переэтерификацию хлопкового масла и низкотемпературное фракционирование.

Планируют увеличение производства переэтерифицированных жиров (до 15–20% жирового набора маргариновой продукции).

Производство переэтерифицированных жиров позволяет решить следующие задачи:

- повысить качество маргариновой продукции;
- снизить удельный расход саломаса за счет соответствующего увеличения расхода негидрированных жиров и масел;
- перейти к производству пластичных жиров с низким содержанием *транс*-непредельных кислот путем переэтерификации смесей растительных масел с глубокогидрированными жирами;
- сократить удельные затраты пара, воды, электроэнергии на производство маргариновой продукции.

Наиболее типичны для получения переэтерифицированных жиров три состава сырья (табл. 6.7).

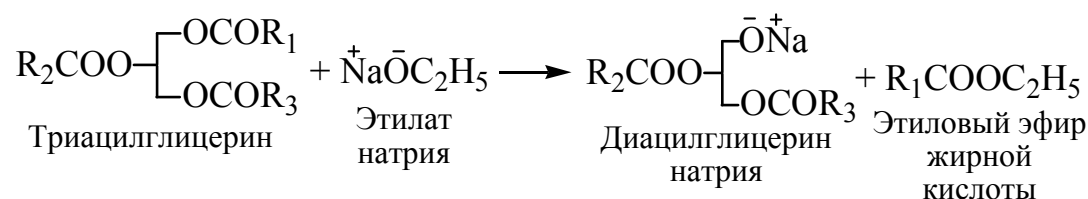
Таблица 6.7

Состав жирового сырья для переэтерификации

Компоненты	Содержание сырья в исходной смеси, %	Показатели переэтерифицированного жира
<p>Состав I</p> <p>Подсолнечное, соевое, хлопковое масла и их смеси</p> <p>Саломас с $t_{пл} = 31-43^{\circ}\text{C}$</p>	<p>25–35</p> <p>75–65</p>	<p>$t_{пл} = 25-34^{\circ}\text{C}$</p> <p>Твердость 40–130 г/см</p>
<p>Состав II</p> <p>Подсолнечное, соевое, хлопковое масла и их смеси</p> <p>Пальмовое масло</p>	<p>30–65</p> <p>70–35</p>	<p>$t_{пл} = 25-34^{\circ}\text{C}$</p> <p>Твердость 40–130 г/см</p>
<p>Состав III</p> <p>Пищевые топленые животные жиры</p> <p>Жидкие растительные масла</p> <p>Саломас с $t_{пл} = 31-43^{\circ}\text{C}$</p>	<p>35</p> <p>15–45</p> <p>20–50</p>	<p>$t_{пл} = 28-35^{\circ}\text{C}$</p> <p>Твердость 40–130 г/см</p>

В промышленности процессы переэтерификации ведут в присутствии порошкообразных сильнощелочных катализаторов – метилата или этилата натрия. Для проведения направленной переэтерификации применяют и сохраняющий высокую активность при низкой температуре сплав натрий-калий. Недостатком всех указанных выше катализаторов является их высокая огне- и взрывоопасность при контакте с водой.

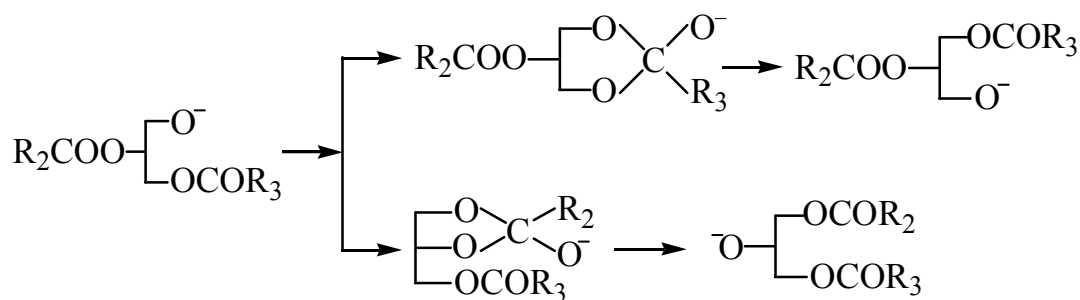
Механизм реакции переэтерификации заключается в образовании и последующих превращениях диацилглицерата натрия:



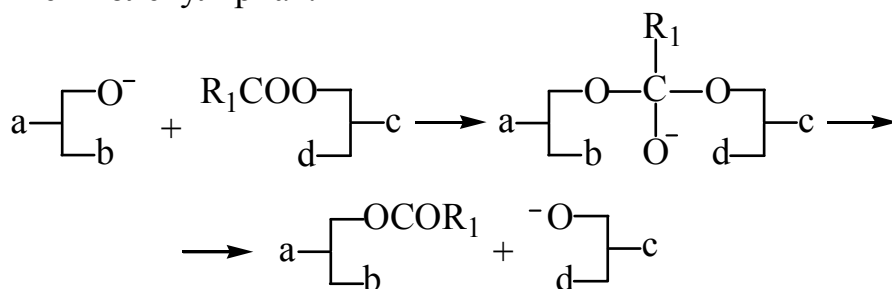
Собственно диацилглицерат натрия и является истинным катализатором процесса, а так называемые катализаторы (алкоголяты натрия или сплав натрий-калий) – фактически только реагенты для образования этого катализатора.

Переэтерификация описывается реакциями:

– внутримолекулярная:

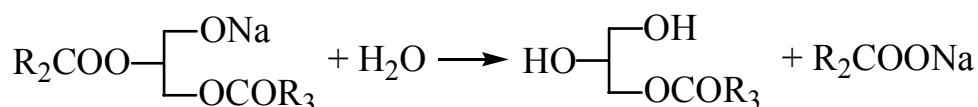


– межмолекулярная:



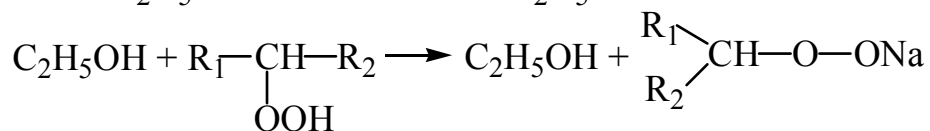
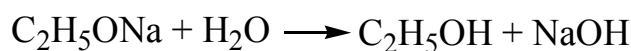
где a, b, c, d – сложноэфирные группы – производные различных жирных кислот.

Статистическую переэтерификацию проводят при температуре 80–90°C в течение 30–60 мин в присутствии 0,10–0,30% метилата или этилата натрия. По окончании процесса катализатор дезактивируют, добавляя в жир воду или разбавленный раствор фосфорной кислоты:



Затем переэтерифицированный жир отмывают от мыла и продуктов распада катализатора и направляют на дезодорацию.

Высокая реакционная способность алкоголятов натрия приводит к их необратимому взаимодействию с находящимися в жирах примесями воды, свободных жирных кислот и гидропероксидов:



Дополнительный расход катализатора (кг на 1 т жира), обусловленный наличием в жире указанных примесей, приведен в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Дополнительный расход катализаторов переэтерификации при наличии примесей

Показатели примесей	Величина показателя	Метилат натрия	Этилалт натрия
Влага, %	0,01	0,30	0,38
Кислотное число, мг КОН/г	0,10	0,10	0,12
Перекисное число, % йода	0,10	0,21	0,27

Требования к жировому сырью для переэтерификации заключаются прежде всего в глубокой степени очистки от дезактивирующих катализаторов примесей воды, кислот и гидропероксидов. Показатели жира, направляемого на переэтерификацию, приведены в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Показатели жирового сырья для переэтерификации

Показатель	Значение
Влажность, % массы жира, не более	0,015
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,20
Перекисное число, % йода, не более	0,05

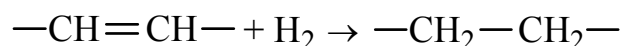
В этом случае расход метилата и этилата натрия только на погашение примесей составит соответственно 0,75 и 0,95 кг/т при общей добавке указанных катализаторов 1,0–1,2 и 1,2–1,4 кг на 1 т жира.

Требования к соотношению компонентов сырья определяются желаемым жирнокислотным составом переэтерифицированного жира. В процессе переэтерификации суммарный жирнокислотный состав жира не меняется.

6.4 Химические процессы при восстановлении и окислении жиров

Гидрогенизация жиров

Гидрогенизация, или гидрирование, жиров проводится в присутствии катализатора и состоит в присоединении водорода к связям С=С углеводородных радикалов глицеридов:



Цель процесса заключается в получении пищевых и технических гидрированных жиров – саломасов. Пищевые саломасы идут на приготовление маргарина, кулинарных и кондитерских жиров, а технические используются при получении туалетного и хозяйственного мыла, стеарина, поверхностно-активных веществ и т.д.

Сырьем для получения пищевых саломасов являются жидкие рафинированные растительные масла (главным образом подсолнечное, соевое, хлопковое и низкоэруковое рапсовое) или их смеси с пальмовым маслом (до 30%, саломас марки 1), животными жирами (25–35%, саломас марки 2).

Саломас для кондитерского жира марки 3 готовят из хлопкового и арахисового масел и их смесей. Из глубокогидрированного саломаса марки 4 с йодным числом 10–20% йода после переэтерификации с жидкими растительными маслами получают кондитерский жир с йодным числом 60–70% йода.

Технические саломасы марок 1 (для туалетного мыла), 3 (для хозяйственного мыла), 5 (для стеарина) готовят из растительных масел и технических животных жиров и их смесей, стеариновый саломас для ПАВ (марка 6) – из топленого свиного жира.

Катализаторы. Для гидрирования жиров применяют дисперсные и стационарные (сплавные) никелевые и никель-медные катализаторы. Выбор катализатора определяется назначением процесса.

Достоинством дисперсных (порошкообразных) катализаторов являются высокая селективность (94–97%) и стабильность процесса, недостатком – трудность отделения катализатора от саломасов, значительный расход фильтровальных материалов (ткани, порошков).

В процессе гидрирования катализатор отравляется, активность его снижается. Однако постоянный возврат в процесс 84–90% использованного и добавка 10–16% свежего катализатора позволяют поддерживать свойства катализаторной смеси примерно одинаковыми, что и обеспечивает стабильность процесса.

Стационарные катализаторы (в форме стружек, гранул, пористой массы) закреплены в гидрогенизационной колонне и поэтому не требуют специального отделения от саломасов, но недостатками стационарных катализаторов являются сложность

их регенерации, низкая селективность и изменение активности по ходу процесса.

Химические и физико-химические основы гидрирования жиров. Гидрирование жиров проводят в периодически действующих автоклавах или в непрерывнодействующей системе (автоклавах или колонных аппаратах) при температуре 180–220°C для пищевого и 200–240°C для технического саломасов при давлении водорода 0,01–0,30 МПа и количестве катализатора 1,5–3,0 кг никеля на 1 т жира.

При глубоком гидрировании для получения технических саломасов для стеарина (марка 5-3) количество катализатора может быть увеличено до 5 кг никеля на 1 т жира, а давление водорода – до 0,8 МПа.

Гидрирование, структурная и геометрическая изомеризация как параллельные реакции. Гидрирование жиров является гетерогенным процессом и протекает на границе раздела фаз жир – катализатор. Скорость реакции пропорциональна поверхности катализатора. Поэтому для гидрирования стараются применять катализаторы с высокой удельной площадью поверхности (100 м²/г и выше).

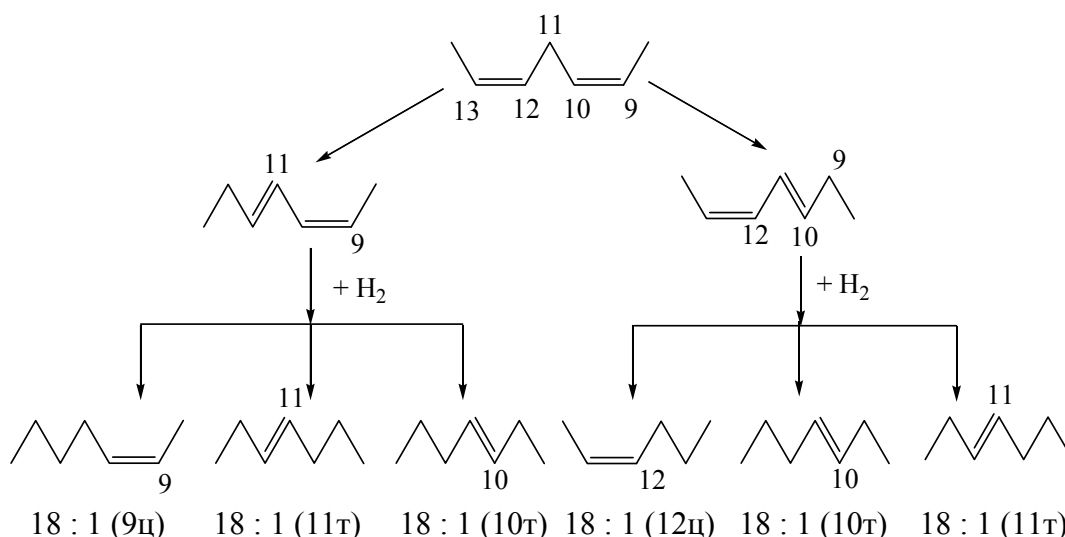
В начальной стадии реакции (индукционный период) происходит насыщение катализатора водородом или активация катализатора. Активированный катализатор способен либо присоединить водород к связи С=C (гидрирование), либо за счет синхронного присоединения и отрыва водорода приводить к смещению С=C-связи (структурная изомеризация). На катализаторе может происходить также и геометрическая (*цис-транс-*) изомеризация жирнокислотных радикалов.

В отличие от гидрирования реакции изомеризации не требуют расхода водорода и могут протекать и после прекращения его подачи.

Селективность процесса гидрогенизации. Селективность реакции, т.е. протекание ее по одному из нескольких возможных направлений, определяется свойствами катализатора и совокупностью технологических параметров.

Наибольшее значение для получения пищевых саломасов имеет селективное гидрирование глицеридов линолевой (18 : 2) кислоты.

Механизм этого процесса можно представить на схеме.



Первоначально на поверхности катализатора происходит смещение двойной связи в радикале линолевой кислоты с образованием быстрогидрирующейся сопряженной системы $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$. Присоединение водорода к соседним или крайним атомам углерода этой системы приводит к получению смеси изомеров изоолеиновых (18 : 1) кислот с соотношением *цис*- и *транс*-форм 1 : 2.

Мерой селективности процесса $K_{\text{сел}}$ является отношение прироста содержания изомерных олеиновых кислот ($\text{Ол}_{\text{кон}} - \text{Ол}_{\text{нач}}$) к величине, характеризующей снижение содержания линолевой кислоты ($\text{Л}_{\text{нач}} - \text{Л}_{\text{кон}}$):

$$K_{\text{сел}} = (\text{Ол}_{\text{кон}} - \text{Ол}_{\text{нач}}) / (\text{Л}_{\text{нач}} - \text{Л}_{\text{кон}}).$$

Так, при гидрогенизации подсолнечного масла на катализаторе «никель на кизельгуре» при 200°C его жирнокислотный состав и йодное число изменяются в соответствии с табл. 6.10.

Таблица 6.10

Изменение жирнокислотного состава подсолнечного масла в процессе гидрогенизации

Йодное число, % йода	Доля жирных кислот, % по массе			
	18 : 2	18 : 1	18 : 0	16 : 0
136,9	70	19	4	7
118,7	50	38	5	7
100,6	30	57	6	7
86,0	15	70	8	7
74,8	5	77	11	7
66,2	0	77	16	7

В интервале концентраций линолевой кислоты от 70 до 15% коэффициент селективности $K_{\text{сел}} = (70-19) / (70-15) = 0,93$.

Далее гидрогенизация глицеридов линолевой кислоты протекает с меньшей селективностью ($K_{\text{сел}} = (77-70) / (15-5) = 0,7$). И наконец, при очень малых концентрациях глицеридов линолевой кислоты процесс гидрирования уже совершенно неселективен ($K_{\text{сел}} \approx 0$).

Селективное гидрирование необходимо для получения пищевых саломасов. Наличие 45–60% позиционных и геометрических изомеров олеиновой кислоты в пищевом саломасе придает ему необходимую пластичность, температуру плавления (31–34°C) и твердость (160–320 г/см).

Более высокая степень изомеризации ненасыщенных жирнокислотных радикалов приводит к дальнейшему повышению твердости саломаса и незначительному повышению его температуры плавления. Уменьшая подачу водорода и проводя более интенсивно процессы изомеризации, получают саломас с твердостью 550–750 г/см и температурой плавления 35–37°C, используемый для производства кондитерского жира.

Изомеризации жирнокислотных радикалов способствуют также повышение температуры до 200°C и применение малоактивных при гидрировании многократно использованных катализаторов.

При получении технических саломасов для мыловарения (марки 3, 4) сильные отклонения от селективности также нежелательны, потому что могут привести к сохранению в саломасе части глицеридов линолевой кислоты и снижению качества получаемого мыла.

На селективность и скорость гидрогенизации жиров влияют природа катализатора, давление водорода, температура реакционной среды и интенсивность перемешивания. Влияние указанных факторов на скорость и селективность процесса неоднозначно. При определенных условиях повышение скорости реакции совпадает с увеличением селективности, но может наблюдаться и заметное ее снижение.

Влияние интенсивности перемешивания. С увеличением интенсивности перемешивания скорость реакции возрастает, пока не достигнет определенного предела (рис. 6.6).

Так как реакция протекает на поверхности активированного катализатора, ее скорость зависит от скорости подвода молекул реагентов к катализатору и отвода от него молекул образующихся

веществ (т.е. скорости массопереноса) или от скорости присоединения водорода к связи $C=C$.

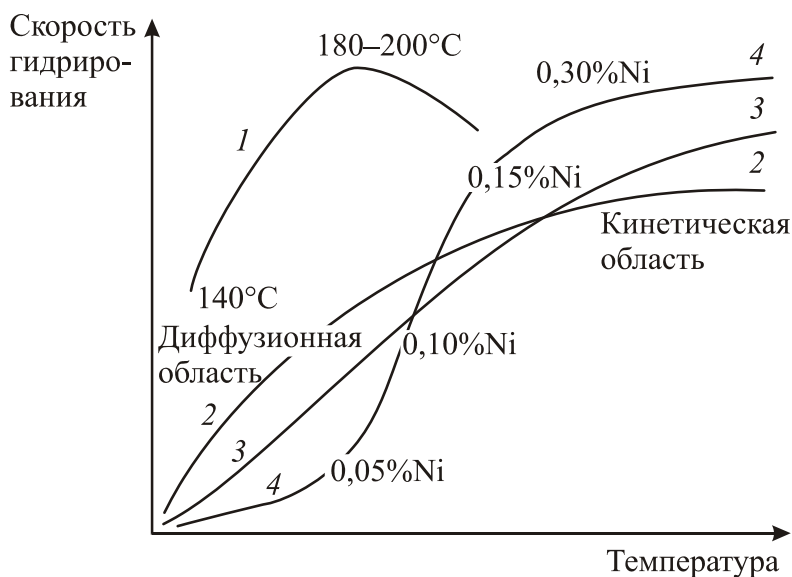


Рис. 6.6. Зависимость скорости гидрирования жиров от технологических параметров:

1 — температура; 2 — интенсивность перемешивания;
3 — давление водорода; 4 — концентрация катализатора

Если скорость массопереноса ниже скорости присоединения водорода к связи $C=C$, то реакция протекает в диффузионной области, в которой интенсификация перемешивания приводит к увеличению скорости реакции.

Если же скорость подвода и отвода реагирующих и образующихся молекул выше скорости присоединения водорода, то реакция протекает в кинетической области и дальнейшая интенсификация перемешивания не влияет на ее скорость.

На практике гидрирование может протекать во всех областях — диффузионной, кинетической и промежуточной.

В диффузионных и промежуточной областях с увеличением размеров реагирующих молекул в соответствии с уменьшением скорости диффузии падает и скорость гидрирования. По этой причине в жирах в первую очередь гидрируются свободные жирные кислоты и другие низкомолекулярные примеси.

Глицериды жирных кислот с большей молекулярной массой и одинаковой степенью насыщенности гидрируются медленнее, чем глицериды с меньшей молекулярной массой. В хлопковом масле,

например, в первую очередь гидрируются наиболее легкие глицериды, содержащие пальмитиновую кислоту (16 : 0).

Меньшая скорость гидрогенизации высокоэрукового рапсового или горчичного масел по сравнению с подсолнечным, соевым и хлопковым объясняется наряду с другими причинами и низкой скоростью массопереноса высокомолекулярных глицеридов эруковой (22 : 1) кислоты.

При гидрировании жиров, содержащих линолевую кислоту, в условиях, соответствующих диффузионной области реакции, скорость отвода от катализатора образующихся глицеридов изоолеиновых кислот ниже скорости их дальнейшего гидрирования, поэтому реакция протекает неселективно. Для селективного гидрирования необходимо проведение реакции в кинетической области, что достигается интенсивным перемешиванием массы и барботированием водорода.

Влияние давления водорода. С повышением давления повышается скорость реакции гидрогенизации жиров, но падает ее селективность. Это связано с изменением соотношения скоростей присоединения водорода и массопереноса и сдвигом реакции в диффузионную область.

Для обеспечения высокой селективности при получении пищевого саломаса гидрогенизацию проводят при давлении водорода не выше 0,2 МПа. Повышение давления до 3 МПа и более целесообразно при получении глубокогидрированных саломасов для стеарина (марка 5) или для ПАВ (марка 6). Селективность реакции в этом случае значения не имеет.

Влияние температуры. Повышение температуры жиров от точки плавления до 180°C приводит к резкому снижению их вязкости и соответственно к повышению скорости диффузии молекул. Соотношение скоростей массопереноса и присоединения водорода сдвигается при этом в кинетическую область. Максимальная скорость и селективность процесса гидрогенизации жиров наблюдаются при температуре 180–200°C, что используется для получения пищевого саломаса.

Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию степени адсорбции на катализаторе непредельных соединений, а также к ряду побочных процессов (например, образованию никелевых мыл), тормозящих гидрогенизацию жиров.

Влияние природы катализатора. Селективность определяется избирательностью адсорбции различных непредельных соедине-

ний на поверхности катализатора. Например, медный и медно-хромовый катализаторы хорошо адсорбируют глицериды линоленовой и хуже – глицериды более насыщенных кислот. В обычных условиях на этих катализаторах удастся гидрировать только производные линоленовой кислоты.

Такой процесс называется гидроочисткой масел и применяется для повышения стойкости к окислению рапсового и соевого масел.

Использование катализаторов с очень высокой активностью приводит к смещению соотношения скоростей массопереноса и гидрирования в диффузионную область и потере селективности процесса. По этой причине высокоактивные палладиевые катализаторы могут применяться только для получения глубокогидрированных саломасов.

Селективность гидрогенизации жиров определяется избирательностью адсорбции катализатора и соотношением технологических параметров (температура, давление водорода, интенсивность перемешивания), обеспечивающих проведение процесса в кинетической области.

Побочные реакции в процессе гидрогенизации жиров. При гидрогенизации жиров, кроме основных реакций присоединения водорода к непредельным жирнокислотным радикалам и их изомеризации, протекают и побочные реакции, многие из которых обуславливают производственные потери жира.

К таким реакциям относятся:

1) *термодеструкция глицеридов*, приводящая к образованию свободных жирных кислот, акролеина $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ и быстрополимеризующихся кетенов $\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$. Выделение акролеина при фильтрации саломасов создает опасность в работе, так как он сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, обладает токсичным действием (предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе $0,7 \text{ мг/м}^3$, температура вспышки 29°C , концентрационные пределы взрываемости $2,8-31,0\%$ по объему). Термодеструкция глицеридов усиливается при повышении температуры реакционной смеси выше 230°C и снижении интенсивности перемешивания;

2) *гидролиз глицеридов* до свободных жирных кислот и глицерина, основной причиной которого является присутствие воды в поступающем на гидрогенизацию водороде. Восстановление сложноэфирных групп глицеридов может приводить к образова-

нию малых количеств альдегидов, спиртов и углеводородов состава C_{10} – C_{18} . Вероятность восстановления глицеридов до спиртов и углеводородов увеличивается с повышением давления. При очень высоком давлении водорода (20–30 МПа) восстановление до спиртов становится главной реакцией;

3) *термодеструкция гидропероксидов* глицеридов линолевой и олеиновой кислот приводит к образованию смеси насыщенных и ненасыщенных короткоцепочечных (C_6 – C_{11}) альдегидов, спиртов, кислот и углеводов.

Характерный для гидрированных жиров так называемый саломасный запах придает им примесь альдегидов состава C_6 – C_{11} . Эти же альдегиды обуславливают и вкус «поджаренного» при очень незначительном их наличии в саломасе.

Удаляемые из реакционной массы в токе водорода легколетучие продукты образуют погоны, в составе которых содержится 60–70% свободных жирных кислот (в основном насыщенных), а остальное составляют углеводороды, спирты, альдегиды и другие неомыляемые соединения.

При гидрогенизации жиров протекает восстановление и целого ряда сопутствующих веществ и продуктов окисления. Быстрое гидрирование каротиноидов приводит к изменению соотношения между красными (каротин) и зелеными (хлорофилл) пигментами. Поэтому саломасы конопляного, соевого и рапсового масел могут быть окрашены в зеленый цвет. Появляющееся окрашивание можно убрать добавлением каротина.

Гидрирование разрушает витамин А, частично D, не затрагивает витамины Е (токоферолы). В процессе гидрирования восстанавливается циклопропеновый цикл мальволовой и стеркуловой кислот. Поэтому саломас, полученный из хлопкового масла, не показывает цветной реакции с сероуглеродом (реакция Гальфена).

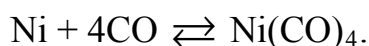
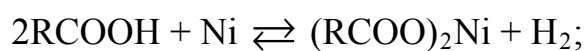
Побочными реакциями при гидрогенизации жиров являются декарбоксилирование жирных кислот с образованием газообразного диоксида углерода и углеводородов, восстановление до CO и CH_4 , поэтому в отработанном водороде возрастает содержание указанных примесей.

Причины отравления и разрушения катализатора гидрогенизации. Одной из основных причин снижения активности катализаторов в процессе гидрирования является наличие в жирах прочно

адсорбируемых или химически связывающихся с поверхностью катализатора примесей, так называемых катализаторных ядов. Такими ядами являются натриевые мыла, фосфолипиды, хлорсодержащие пестициды, серосодержащие соединения (главным образом, в рапсовом, горчичном и других маслах).

Серьезной помехой для гидрирования является адсорбция полимеров на поверхности катализатора. Полимеризация сквалена $C_{30}H_{50}$, например, сильно затрудняет гидрогенизацию рыбных и китовых жиров.

Наряду с механическим разрушением катализатора в процессе гидрогенизации происходит и его химическое разрушение – образование никелевых мыл, комплекса никеля с оксидом углерода и т.д.:



Особенно энергично реагируют с жирными кислотами невосстановленные карбонатные никель-медные катализаторы:



Поэтому при гидрогенизации жирных кислот и жиров с высоким кислотным числом можно использовать только восстановленные катализаторы.

Требования к очистке сырья и реагентов. Для подавления и снижения гидролиза необходимо применять жиры, высушенные до остаточной влажности не более 0,01%, водород с содержанием воды не более 2–5 г/м³, а также применять восстановленные катализаторы.

Для снижения степени отравления катализатора в процессе гидрирования водород должен быть также очищен от CO_2 , CO , H_2S , а жиры не должны содержать примесей фосфатидов, свободных жирных кислот, натриевых мыл и продуктов окисления.

Гидрогенизация жирных кислот

Гидрогенизация проводится с целью получения стеариновой кислоты и твердых жирных кислот для варки мыла (технические саломасы марок 2 и 4). Гидрированные жирные кислоты применяются также для изготовления моющих средств, эмульгаторов, смазок, полировочных паст, восковых изделий, различных металлических мыл и стабилизаторов, косметических и фармацевтических

изделий. Гидрированные жирные кислоты используются в качестве добавок к пластмассам, в резиновой и шинной промышленности, для изготовления лакокрасочных материалов и искусственных смол.

Сырьем для гидрогенизации являются дистиллированные жирные кислоты, полученные при кислотном разложении соапстоков. Промышленная гидрогенизация жирных кислот позволяет рационально использовать отходы рафинации масел (соапстоки), что сокращает расход жиров на производство мыла и стеариновой кислоты.

Очистка сырья перед гидрогенизацией необходима для удаления фосфолипидов, легкополимеризующихся нежировых примесей и других соединений, отравляющих катализатор. В сырых жирных кислотах хлопкового соапстока содержится около 4% неомыляемых кислот. Перед гидрогенизацией необходима тщательная очистка до содержания неомыляемых кислот не более 1,5%, что достигается дистилляцией кислот при температуре 222–230°C и разрежении до 87,4 кПа с отбором не более 80% дистиллята по отношению к исходным кислотам.

Катализаторы для гидрогенизации кислот могут применяться только в восстановленной форме (во избежание растворения в кислотах карбонатов и оксидов никеля и меди). Ввиду низких требований к селективности процесса, особенно при получении стеариновой кислоты, могут применяться и стационарные катализаторы. Высокой кислотоустойчивостью обладает скелетный никель-титановый катализатор, получаемый выщелачиванием никель-алюминий-титанового сплава.

Технологическими режимами предусмотрена температура гидрогенизации жирных кислот 200°C. Повышение ее до 220°C резко увеличивает образование никелевых мыл и снижает скорость гидрирования. Повышение давления водорода не только увеличивает скорость гидрирования жирных кислот, но и резко снижает скорость образования никелевых мыл. При гидрогенизации под давлением 0,5 МПа в жирных кислотах образуется почти в 8 раз больше металлических мыл, чем при гидрогенизации в растительных маслах. При давлении 1,5–2,0 МПа эта разница невелика, а при 3 МПа образование металлических мыл практически прекращается.

После отделения катализатора в гидрированных жирных кислотах остается значительное (до 60 мг никеля на 1 кг продукта) количество металлических мыл. Для разложения мыл и удаления металлов (никеля, меди, железа) жирные кислоты обрабатывают раствором кислот (например, 15%-ной серной кислотой) или комплексонов.

Современные представления о механизме окисления жиров

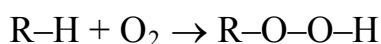
Окисление жиров атмосферным кислородом приводит к пищевой порче жиров и способствует окислительной полимеризации (высыханию) тонких пленок высоконасыщенных масел.

В процессе окисления жиров параллельно, с разной скоростью и по различным механизмам протекает целый ряд реакций. При этом в первую очередь окислению подвергаются ненасыщенные ацильные группы ацилглицеринов и образуются гидропероксиды. Эти соединения далее могут превращаться в целый ряд так называемых вторичных продуктов окисления, содержащих гидроксильную, оксирановую, или эпоксидную, а также карбонильную группы.

Реакции окисления могут сопровождаться как деструкцией (расщеплением), так и полимеризацией молекул ацилглицеринов.

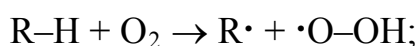
Радикальное окисление (аутоокисление) жиров. Основным процессом окисления жиров кислородом воздуха является радикальная цепная реакция, включающая последовательные стадии инициирования, или зарождения, развития и, наконец, обрыва цепи. Механизм цепных реакций разработан академиками Н. Н. Семеновым и Н. М. Эмануэлем.

Для реакции окисления углеводорода

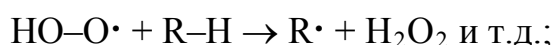
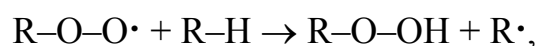
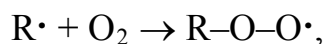


эти стадии имеют вид:

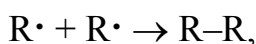
1) инициирование:



2) развитие цепи:

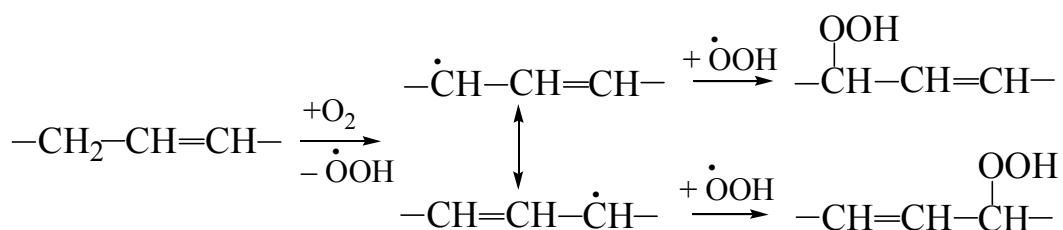


3) обрыв цепи:



Разрыв связи C–H и образование свободного радикала происходят тем легче, чем большее количество заместителей находится при атоме углерода: R–CH₃, R₂CH₂, R₃CH.

Особенно эффективно стабилизируется радикал и облегчается его образование при наличии сопряжения (перекрывания орбиталей) неспаренного электрона с π-электронами кратных связей. Такое сопряжение приводит к возможности переноса реакционного центра в образовавшемся радикале и появлению нескольких продуктов окисления:



При окислении производных олеиновой – 18 : 1 (9-цис) кислоты равновероятно образование четырех изомерных гидропероксидов, содержащих группу –OOH не только в соседних к связи C=C положениях 8 или 11, но также и в положениях 9 или 10.

Окисление производных линолевой кислоты – 18 : 2 (9-цис, 12-цис) приводит к смеси изомеров 9–OOH–Δ^{10,12} и 13–OOH–Δ^{9,11}.

Чем длиннее цепь сопряжения, тем стабильнее образующийся радикал и выше скорость его образования. Поэтому скорость окисления жирных кислот и их глицеридов растет с увеличением степени ненасыщенности. В ряду этиловых эфиров олеиновой (18 : 1), линолевой (18 : 2) и линоленовой (18 : 3) кислот соотношение скорости окисления составляет 1 : 27 : 77. Поэтому оливковое масло с высоким содержанием глицеридов олеиновой кислоты окисляется очень медленно и его рационально использовать для приготовления длительно хранящихся консервов, а конопляное и льняное масла с высоким содержанием глицеридов линоленовой кислоты, наоборот, легко окисляются, поэтому используются в производстве олиф.

Глицериды насыщенных кислот кислородом воздуха практически не окисляются.

Повышение температуры, а также действие прямого солнечного света резко увеличивает скорость окисления. Это обусловлено распадом гидропероксидов на свободные радикалы ($R\cdot$, $RO\cdot$, $\cdot OOH$, $\cdot OH$), которые в свою очередь являются катализаторами процесса окисления.

Таким образом, наличие одного исходного радикала, начинающего реакцию (радикал-инициатор), приводит в дальнейшем к появлению уже нескольких свободных радикалов, т.е. такая реакция является разветвленным самоускоряющимся процессом.

Реакции, по мере протекания которых происходит накопление продуктов, ускоряющих эти же реакции, называются аутокаталитическими, или автокаталитическими.

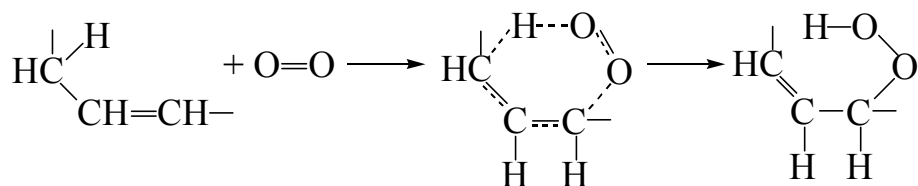
Автокаталитическое окисление в соответствии с радикальным механизмом имеет три последовательные стадии: инициирование, развитие и обрыв цепи. Самая длительная по времени первая стадия, часто называемая индукционным периодом реакции. Добавка на этой стадии антиоксидантов – веществ, способных связывать наиболее активные радикалы, может приостановить или сильно замедлить процесс аутоокисления.

Вторая стадия реакции – развитие цепи – обладает самой высокой скоростью. Аутоокисление в газовой фазе (например, водород с кислородом) приводит к взрыву. К взрыву может привести также окисление в воздухе мельчайших частиц твердых органических веществ (мука, опилки, пух хлопковых семян). Окисление высоконасыщенных масел (конопляное, льняное, перилловое, тунговое), особенно в тонких пленках при смачивании тряпок и ветоши, приводит к сильному разогреванию и самовоспламенению. Поэтому работа с такими маслами требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

На третьей стадии – обрыв цепи – аутоокисление замедляется, а количество образующихся гидропероксидов стремится к пределу, так как вероятность встречи свободных радикалов настолько высока, что приводит к обрыву цепи реакции.

Окисление по согласованному механизму. Окисление непредельных кислот и их эфиров может осуществляться и без образования свободных радикалов. Это возможно при реакции с молекулярным кислородом в возбужденном (так называемом синглетном) состоянии.

Переход кислорода в такое состояние вероятен под действием прямого солнечного (или ультрафиолетового) света в присутствии хлорофилла. Реакции по согласованному механизму сопровождаются миграцией двойной связи:



При окислении производных олеиновой кислоты по согласованному механизму образуется не четыре изомерных гидропероксида (как при аутоокислении), а только два: 9-ООН- Δ^{10} и 10-ООН- Δ^8 .

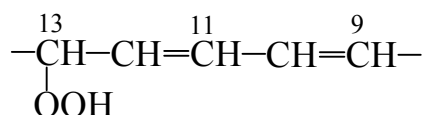
Антиоксиданты, тормозящие радикальные реакции, на данный процесс уже не действуют.

Скорости окисления по согласованному механизму намного ниже, чем при радикальных реакциях. При окислении жиров этот процесс играет незначительную роль.

Ферментативное окисление. Окисление жиров кислородом воздуха может происходить и под действием биологических катализаторов – ферментов. Такие ферменты широко распространены в растительном и животном мире и называются липоксигеназами.

Липоксигеназы, как и все ферменты, находятся в белковой части семян и могут попасть в масла в составе механических примесей, представляющих собой частицы мезги, обрывки клеточных стенок и т.д. Эти примеси удаляются из масел при отстаивании и фильтрации. В маслах, не очищенных от механических примесей, ферментативный гидролиз идет с большей скоростью.

Наиболее подробно изучен ферментный препарат из бобов сои – липоксигеназа-1. Под его действием окисление линолевой кислоты идет направленно, образуя единственный гидропероксид, содержащий фрагмент



Ферментативный катализ играет важную роль в процессе окисления масел. Поэтому маслодобывание необходимо вести в условиях инактивации фермента липоксигеназы.

Окисление и пищевая порча жиров

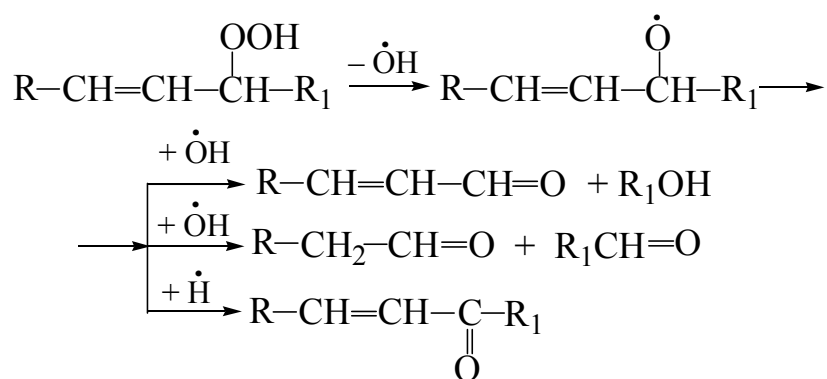
В процессе добывания, переработки и хранения жиры подвергаются изменениям, снижающим их качество и пищевую ценность. Эти изменения обусловлены протеканием целого ряда химических и биохимических реакций, главными из которых являются гидролиз, окисление, деструкция и полимеризация.

Гидролиз прежде всего протекает во влажных жирах, содержащих такие катализаторы гидролиза, как липаза, фосфолипаза (гидролиз фосфолипидов), различные продукты жизнедеятельности плесени, сильные органические и неорганические кислоты. Фермент липаза при фильтрации вместе с нежировым осадком в значительной степени удаляется из растительных масел, что повышает их устойчивость при хранении.

Гидролиз приводит к увеличению содержания в маслах свободных жирных кислот. Вкус и запах жиров наиболее резко меняется при появлении в них летучих низкомолекулярных кислот (C₄–C₈).

Окисление приводит к таким видам пищевой порчи жиров, как альдегидное или кетонное прогоркание и осаливание. Указанные процессы включают первоначальное окисление жиров до гидропероксидов. На этой стадии процесса наблюдается заметный рост перекисного числа. Далее гидропероксиды (первичные продукты окисления) превращаются в альдегиды, кетоны, спирты, эпокисоединения, кислоты и другие продукты – вторичные продукты окисления.

Прогоркание жиров связано с накоплением в них в первую очередь короткоцепочечных альдегидов и кетонов и описывается следующей схемой:



Гидропероксиды производных олеиновой кислоты превращаются в альдегиды с 8, 9, 10 и 11 атомами углерода.

Примесь альдегидов в жире существенно влияет на его вкус. При этом каждый альдегид или определенная их смесь могут создавать тот или иной привкус. Например, смесь альдегидов, образующаяся при расщеплении 13- и 9-гидропероксипроизводных линолевой кислоты, придает жиру вкус «сильно поджаренного» при концентрации всего 0,5 мг на 1 т жира. Примесь альдегидов состава C₆–C₁₁ образуется при разложении гидропероксидов в процессе гидрогенизации жиров и придает последним запах саломаса.

Наличие альдегидов и кетонов в жире обнаруживается при определении карбонильного числа. Альдегиды доминируют в ненасыщенных жирах. В жирах с небольшим количеством ненасыщенных кислот (кокосовое масло и др.) преобладают кетоны (как правило, метилалкилкетоны). Дальнейшее окисление короткоцепочечных альдегидов в кислоты приводит к появлению в жирах резкого и неприятного запаха.

Осаливание жиров характеризуется резким ростом температуры плавления и твердости. Этот процесс связан с накоплением в жирах, главным образом, окси-, полиокси- и эпоксисоединений и может быть проконтролирован по увеличению ацетильного и оксиранового чисел. Осаливание жира ускоряется с ростом температуры и под воздействием прямого солнечного света:



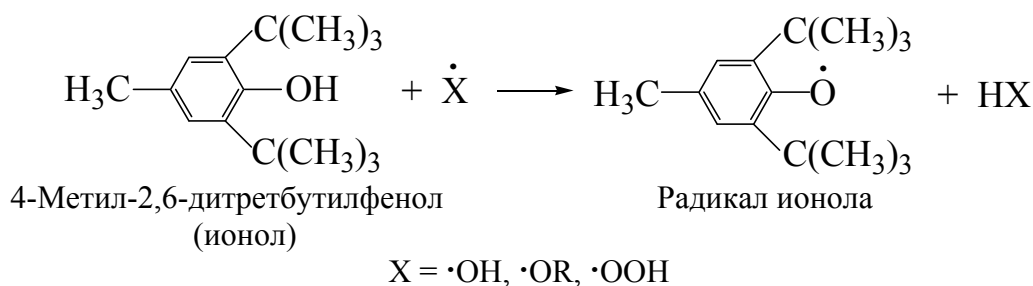
Оксисоединения в дальнейшем могут окисляться до кетонов, превращаясь в производные оксокислот.

Пищевая порча жира сопровождается изменением не только глицеридов, но и сопутствующих им веществ. Например, обесцвечивание растительных масел при осаливании связано с окислением каротиноидов. Темный цвет масел, полученных из пораженных плесенью семян, обусловлен окислением микотоксинов. Очень темная (от коричневой до черной) окраска хлопкового

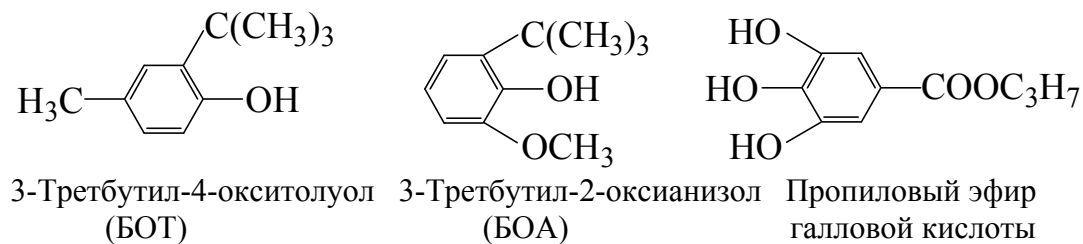
масла обусловлена продуктами окисления госсипола. Порча жира сопровождается и целым рядом реакций деструкции и полимеризации. Деструкция фосфатидилхолина с образованием легколетучего триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ обуславливает селедочный запах осаленных жиров.

**Антиоксиданты и синергисты,
использование их при хранении жиров**

Вещества, препятствующие или задерживающие процесс окисления, называются антиокислителями, или антиоксидантами. Действие антиоксидантов основано на их способности обрывать цепь окисления. Это действие связано с ликвидацией активных радикалов – инициаторов окисления, и образованием новых, высокостабильных радикалов, не принимающих участия в процессе окисления жиров:



В качестве антиоксидантов для пищевых жиров применяют производные фенола: ионол, БОТ, БОА, эфиры галловой кислоты:



При введении указанных антиоксидантов в количестве 0,01% стойкость жиров к окислению увеличивается более чем в 10 раз.

Для технических жиров в качестве антиоксидантов наряду с производными фенола и нафтола применяют фенил- и нафтилзамещенные амины и другие азотсодержащие соединения.

Антиоксидантами, содержащимися в природных растительных маслах, являются токоферолы, сезамол (в кунжутном масле), госсипол (в хлопковом масле).

Вещества, усиливающие активность или продолжительность действия антиоксидантов, называются синергистами. Действие синергистов обусловлено рядом причин, из которых главной является способность дезактивировать ионы металлов переменной валентности (Pb, Cu, Co, Mn, Fe и т.д.), которые играют роль катализаторов окисления. Указанные ионы способствуют протеканию реакций окисления жиров за счет образования гидропероксидных радикалов.

Наиболее активными синергистами являются соединения, образующие с указанными ионами металлов высокостабильные, не участвующие в процессах окисления комплексные соединения. К таким веществам, называемым комплексонами, относятся некоторые окси- и аминокислоты, производные фосфорной и фосфоновой кислот и гуанидина. Свойствами синергистов обладают и некоторые природные фосфолипиды.

Наибольшее применение в качестве комплексонов с синергическими и антиокислительными свойствами нашли лимонная и аскорбиновая кислоты, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), ортотоллилбигуанид.

Добавки трилона Б и ортотоллилбигуанида в мыльную стружку, тормозящие процесс окисления мыла, составляют 0,01–0,05%.

Все применяемые в масложировой промышленности антиоксиданты и синергисты должны отвечать следующим требованиям:

- растворяться в жирах;
- предохранять жиры и масла от окисления в течение длительного времени;
- не вносить постороннего вкуса и запаха;
- не оказывать в применяемых концентрациях вредного воздействия на организм человека.

Высыхание жиров

Чрезвычайно важным свойством жиров является их способность к полимеризации в присутствии кислорода воздуха. Этот процесс, наиболее характерный для жидких растительных масел, получил название высыхания. При высыхании масел на их поверхности образуются упругие прочные пленки, утолщающиеся с течением времени. Вещества таких пленок называются оксинами, которые представляют собой соединенные друг с другом и окисленные молекулы триацилглицеринов. Как высокополимерное

соединение оксины не впитываются в поры бумаги и не оставляют на ней жирных следов. Момент, с которого на бумаге не остается жирового следа, свидетельствует о завершении полимеризации и окончании процесса высыхания.

Окислительная полимеризация протекает чаще всего как радикальный процесс. На первой его стадии (индукционный период) происходит образование и накопление свободных радикалов, являющихся инициаторами полимеризации. Появление и рост оксиновых пленок наблюдается уже после завершения индукционного периода.

Скорость высыхания жиров определяется целым рядом факторов и повышается при создании условий, способствующих образованию свободных радикалов и сокращению продолжительности индукционного периода.

Эти условия следующие:

- распределение жира тонким слоем;
- действие теплоты или света (особенно ультрафиолетового);
- предварительная продувка кислородом нагретого жира;
- очистка жира от веществ (антиокислителей), улавливающих активные свободные радикалы;
- специальное введение в жир катализаторов – инициаторов радикальных реакций (сиккативов).

Скорость образования и свойства возникающих при высыхании оксидных пленок легли в основу классификации жиров по способности к высыханию. По этой классификации жиры можно разделить на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие.

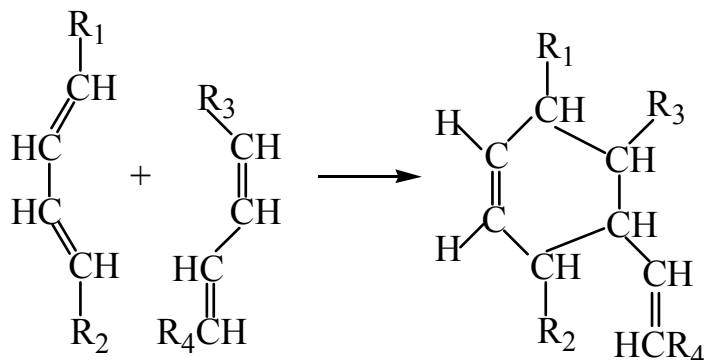
Характер химических превращений при высыхании жиров определяется количеством и взаимным расположением двойных связей в углеводородных радикалах ацилглицеринов.

Высыхающие жиры в тонком слое быстро образуют прочные, эластичные, не плавящиеся при нагревании и не растворимые в петролейном эфире оксиновые пленки.

К таким жирам относятся растительные масла, содержащие глицерины полиненасыщенных (преимущественно 18 : 3) кислот.

При этом существенные различия как в скорости окислительной полимеризации, так и в свойствах образующихся оксинов имеются между маслами, содержащими глицериды сопряженных и метилен-разделенных кислот. Поэтому среди высыхающих жиров различают две подгруппы – масла типа тунгового и масла типа льняного.

Масла типа тунгового содержат глицериды ненасыщенных сопряженных кислот (элеостеариновой, ликановой и т.д.). Для сопряженных диенов в присутствии кислот и свободных радикалов легко протекает реакция присоединения, приводящая к образованию шестичленных циклических соединений (реакция Дильса – Альдера):



Этим объясняется очень высокая скорость полимеризации тунгового масла и чрезвычайно малый индукционный период реакции.

К концу высыхания масса полимерной пленки почти не изменяется (рис. 6.7), однако затем пленка окисляется, и масса ее увеличивается (на 16–18%), достигая постоянной величины.

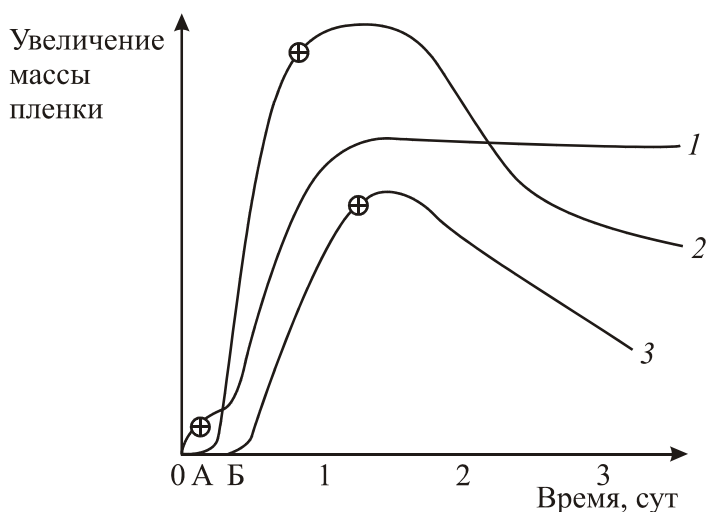
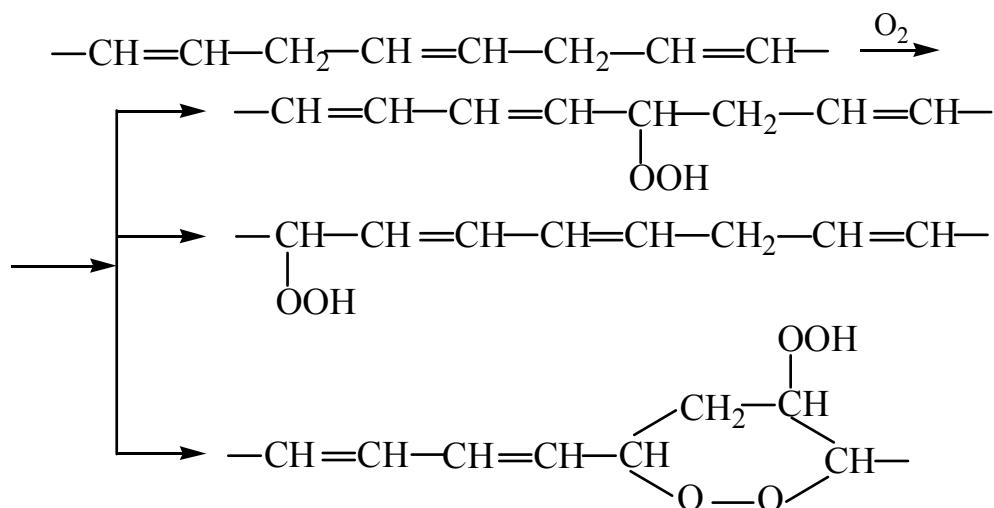


Рис. 6.7. Изменение массы масел в процессе высыхания:
 ОА и ОБ – индукционные периоды высыхания
 льняного и макового масел; ⊕ – стадия завершения высыхания;
 1 – тунговое масло; 2 – льняное масло; 3 – маковое масло

Высокая скорость образования прочных оксидных пленок и разница в плотности между пленкой и маслом приводит к появлению на пленке своеобразного рисунка.

Масла типа льняного содержат главным образом глицериды 18 : 3 метиленразделенной (линолевой) кислоты. Высыхание таких масел происходит не так быстро, как тунгового. Оксидные пленки гладкие, прозрачные.

Процесс окислительной полимеризации для масел типа льняного идет следующим образом. На первой стадии в индукционном периоде происходит окисление метиленовых групп, находящихся между двойными связями, и образование непредельных сопряженных гидропероксидов и пероксидов:



Образовавшиеся ненасыщенные сопряженные продукты окисления далее полимеризуются по типу реакции Дильса – Альдера.

Прирост массы окисной пленки на стадии высыхания обусловлен химическим поглощением кислорода, связанным с образованием групп —OOH, —O—O—, —OH, —CO—, $\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$.

С течением времени масса окисных пленок начинает уменьшаться и для льняного масла через 2 мес. после формирования теряет до 25% максимального прироста. Потеря массы обусловлена распадом гидропероксидов и их дальнейшим окислением, приводящим к образованию летучих короткоцепочечных альдегидов и муравьиной кислоты.

Высыхание льняного масла сопровождается изменением целого ряда его показателей.

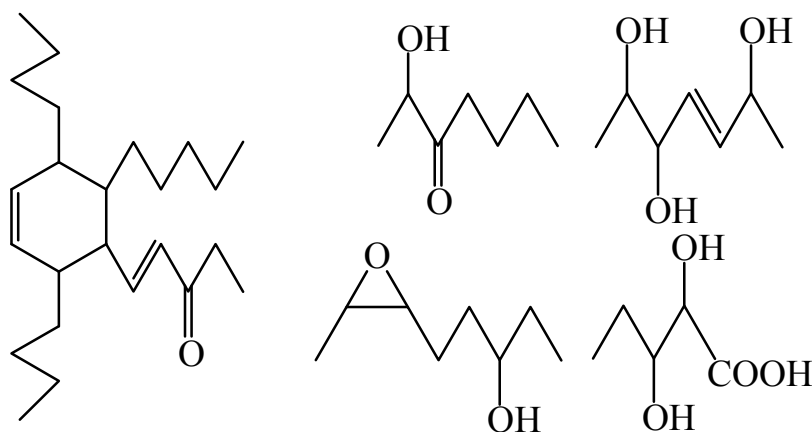
Кислотное число резко увеличивается. Например, для масла с исходным кислотным числом 3,04 мг KOH/г жира при высыхании в тонком слое через два дня оно составило уже 5,08 (через

четыре – 45,1, через семь – 57,4 мг КОН/г жира). Такие изменения обусловлены окислением до кислот низколетучих альдегидов и главным образом окислением образовавшихся при деструкции глицеридов альдокислот.

Йодное число уменьшается почти до нуля, что свидетельствует об отсутствии в оксинах ненасыщенных связей.

Перекисное число по ходу высыхания проходит через максимум, а затем уменьшается, свидетельствуя о превращении гидропероксидов в другие продукты окисления, содержащие гидроксильные, карбонильные и эпоксидные группы. Это подтверждает и рост соответствующих гидроксильных (ацетильных), карбонильных и оксиановых чисел.

Отдельные фрагменты молекул оксиновых пленок (оксинов) представлены ниже:



Наличие большого числа гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и эпоксидных групп резко меняет не только химические, но и физические свойства оксинов.

Оксины высыхающих масел из-за наличия указанных гидрофильных группировок не растворимы в петролейном эфире и способны удерживать до 7% воды.

Окислительная полимеризация (высыхание) масел сопровождается большим выделением теплоты. Для очень тонких пленок масел саморазогревание может привести к самовоспламенению.

Полувсыхающие жиры в тонком слое медленно образуют непрочные оксиновые пленки, плавящиеся при температуре 90–125°C и полностью или частично растворимые в петролейном эфире. Эту группу жиров можно разбить на две подгруппы – растительные масла типа макового и жиры морских животных и рыб.

Масла типа макового преимущественно содержат глицериды ленолевой (18 : 2) и в меньшей степени – олеиновой (18 : 1) кислот. К этой подгруппе относятся основные получаемые промышленным путем растительные масла – подсолнечное, соевое, хлопковое. Процесс полимеризации масел типа макового характеризуется более длительным индукционным периодом, а окисные пленки заметно разрушаются, теряя за два месяца до 100% прироста.

Жиры морских животных и рыб имеют в своем составе как легкоокисляющиеся и полимеризующиеся полиненасыщенные глицериды кислот типа клупанононовой (22 : 5), так и большое количество глицеридов неактивных в окислении и полимеризации насыщенных и мононенасыщенных кислот.

Невысыхающие жиры на воздухе или не образуют полимерных окисных пленок, или образуют их только в присутствии сиккативов. Эту группу жиров можно условно разбить на три подгруппы: жидкие растительные масла, твердые растительные масла и животные жиры, касторовое масло.

Жидкие растительные масла типа оливкового содержат преимущественно глицериды мононенасыщенных кислот (26 : 1, 18 : 1, 22 : 1) и в значительно меньшем количестве глицериды линолевой (18 : 2) кислоты. При высыхании они образуют рыхлые пленки и только в присутствии сиккативов. При сильном нагревании эти масла практически не загустевают. К маслам данной подгруппы, кроме оливкового, относятся рапсовое, горчичное, кориандровое, арахисовое и т.д.

В твердых растительных маслах и животных жирах преобладают глицериды насыщенных и мононенасыщенной (олеиновой) кислот. Жиры этой группы окисных пленок не образуют.

Касторовое масло относится к особой подгруппе невысыхающих жиров. Оно не образует окисных пленок в контакте с кислородом даже в присутствии сиккативов. Характерной особенностью этого масла является высокое содержание глицеридов рицинолевой кислоты. Касторовое масло, единственное из всех невысыхающих жиров, может быть использовано для получения олиф, лаков и эмалей. Это становится возможным после его дегидратации, приводящей к образованию легкополимеризующихся и окисляющихся глицеридов сопряженной диненасыщенной кислоты.

Термическая полимеризация жиров

При нагревании растительных масел без доступа воздуха при температурах около 300°C и выше происходит более или менее быстрое их загустевание. Химические процессы, протекающие в маслах при такой высокой температуре, можно разбить на две группы: полимеризация ненасыщенных углеводородных радикалов жирных кислот; термическое разложение (деструкция) ацилглицеринов.

Полученные из масел при высокотемпературном нагреве продукты отличаются повышенной плотностью и вязкостью, более высокой средней молекулярной массой и снижением йодного числа. Такие изменения свидетельствуют о протекании в маслах межмолекулярной полимеризации за счет взаимного присоединения углеводородных радикалов от разных молекул глицеридов.

Чем больше в глицеридах масла содержится двойных углерод-углеродных связей, тем легче происходят указанные изменения. Наиболее легко полимеризуются ацилглицерины сопряженных ненасыщенных кислот, составляющие основу масел типа тунгового. Нагревание таких масел до 280–290°C приводит к их желатинизации, т.е. к превращению в студнеподобный не растворимый в органических растворителях полимер.

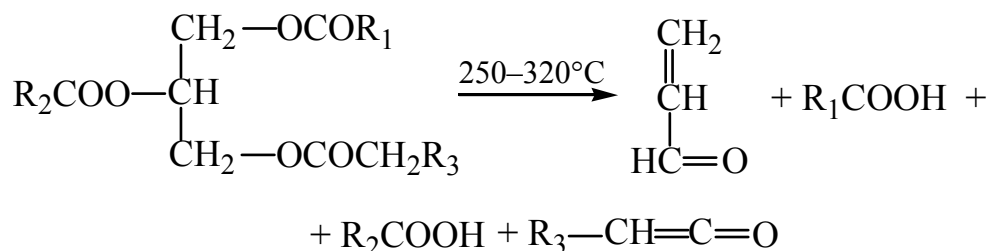
Масла типа льняного, основу которых составляют глицериды метиленразделенной линолевой кислоты, при нагреве до 280–290°C загустевают уже без желатинизации. Загустевание полусыхающих макового, подсолнечного, соевого, хлопкового масел требует значительного увеличения продолжительности нагрева и приводит к образованию менее прочных полимеров.

Масла, состоящие в основном из ацилглицеринов жирных кислот, содержащих только одну двойную связь (оливковое, арахисовое, рапсовое, горчичное), при нагревании в указанных условиях загустевают незначительно. Полимеризация этих масел ускоряется при повышении температуры и при добавлении сиккативов.

Основу касторового масла составляют глицериды рицинолевой кислоты, содержащей только одну двойную связь. Однако при высокотемпературном нагреве масла в присутствии водоотнимающих агентов за счет гидроксильной группы кислоты происходит отщепление воды и образование системы сопряженных двойных

связей. Поэтому при термической полимеризации касторовое масло желатинируется подобно тунговому.

Наряду с процессами полимеризации при нагревании протекают и процессы термического разложения ацилглицеринов:



Образующийся в результате реакции простейший непредельный альдегид акролеин представляет собой летучее соединение, удаление которого приводит к уменьшению массовой доли кислорода в полимере. Поэтому, хотя по внешнему виду продукты термической и окислительной полимеризации масла похожи друг на друга, они отличаются по химическому составу, особенно по содержанию кислорода.

При окислительной полимеризации (высыхании) доля кислорода в масле повышается, а при термической полимеризации уменьшается.

Необходимо отметить, что полимеры масел более стабильны при высоких температурах, чем молекулы триацилглицеринов. Поэтому, чем выше скорость полимеризации ненасыщенных ацилглицеринов, тем меньше степень их термического разложения на акролеин, свободные жирные кислоты и продукт дегидратации кислоты – кетен.

Кетены R—CH=C=O чрезвычайно неустойчивы и быстро полимеризуются, а акролеин и свободные жирные кислоты уже при небольшом (5,3–8,0 кПа) остаточном давлении при температуре 300–320°C легко отгоняются из масел, образуя дистиллят. Количество дистиллята, образующегося при нагревании масла до 300–320°C (в процентах его массы) под указанным давлением, характеризует способность масла к полимеризации и называется дистилляционным числом Кронштейна.

Полимерный продукт, оставшийся после отгонки дистиллята, желатинируется.

Зависимость дистилляционного числа Кронштейна от йодного числа масел представлена на рис. 6.8.

Чем больше степень ненасыщенности масел, тем меньше отгоняется дистиллята при их термической полимеризации.

Аномально низкие по сравнению с их йодным числом дистилляционные числа для тунгового и касторового масел объясняются высокой скоростью их полимеризации из-за наличия (тунговое масло) или образования в результате дегидратации (касторовое масло) системы сопряженных двойных связей.

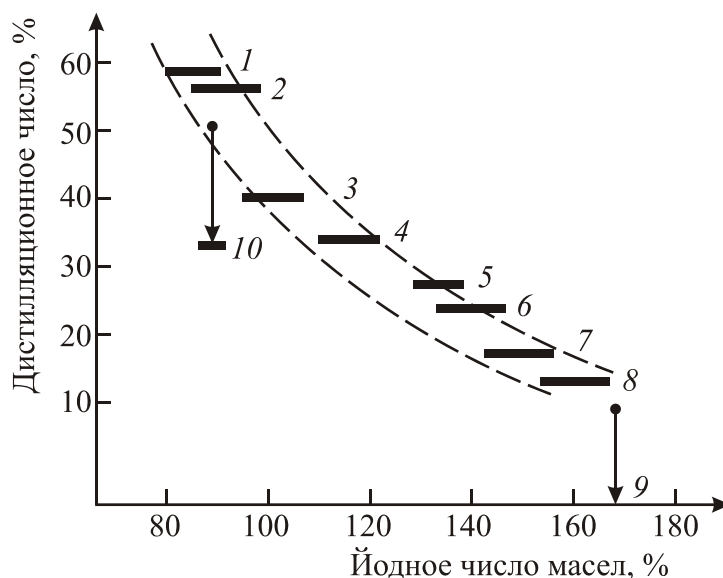


Рис. 6.8. Взаимосвязь дистилляционного и йодного чисел растительных масел:

- 1 – оливковое; 2 – арахисовое; 3 – рапсовое; 4 – хлопковое;
5 – подсолнечное; 6 – маковое; 7 – конопляное; 8 – льняное;
9 – тунговое; 10 – касторовое

Полимеризованные масла применяют в технике под названием типографской или литографской олифы. Изготавливают их без применения сиккативов, чтобы олифа не засыхала прочно на шрифте и после печатания его можно было легко очистить.

Глава 7 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

7.1. Комплексное использование сырья

Под комплексным использованием сырья понимают максимально возможное извлечение из него всех полезных компонентов и вовлечение их в хозяйственный оборот.

Комплексное использование сырья позволяет при постоянной или даже уменьшающейся массе перерабатываемых ресурсов увеличивать объем и ассортимент производимой продукции. Это позволяет сократить затраты труда на изготовление единицы продукции и снизить ее себестоимость.

Комплексное использование сырья и отходов является приоритетной задачей для масложировой промышленности. Основная принципиальная схема комплексного использования сырья в масложировой промышленности представлена на рис. 7.1.

В процессе переработки первичного сырья получают основную и побочную продукцию, а также отходы производства.

Под основной понимают продукцию, для получения которой создано и осуществляется производство на конкретном предприятии. Побочный продукт – дополнительная продукция, образующаяся при производстве основной продукции и не являющаяся целью данного производства, но пригодная как сырье в другом производстве или для потребления в качестве готовой продукции.

Отходы производства делят на используемые и неиспользуемые. Используемые отходы – это отходы, которые можно применить после обработки или без нее и их рассматривают как вторичные ресурсы. Неиспользуемые отходы – это отходы, которым современная наука и техника пока не нашла возможность или целесообразность дальнейшего использования.

Существуют также такие понятия, как возвратные и безвозвратные отходы, или потери.

Возвратные отходы – это отходы производства, повторно используемые в технологических процессах этого же производства без дополнительной доработки в качестве сырья и при производстве

одной и той же продукции. Если производство является комплексным, то понятия «основные продукты», «побочные продукты» и «отходы» становятся условными. Связь между первичным, вторичным сырьем и продукцией из них представлена на рис. 7.2.



Рис. 7.1. Схема комплексного использования сырья в масложировой промышленности

Безвозвратные отходы (потери) – отходы производства, которые невозможно, нецелесообразно или недопустимо использовать повторно, в частности, без дополнительной обработки.

Комплексное использование сырья на практике реализуется путем внедрения безотходных и малоотходных технологий.

Основой безотходных производств является комплексная переработка сырья с использованием всех его компонентов. При

малоотходном производстве часть сырья и материалов по техническим, экономическим, организационным или другим причинам переходит в отходы.

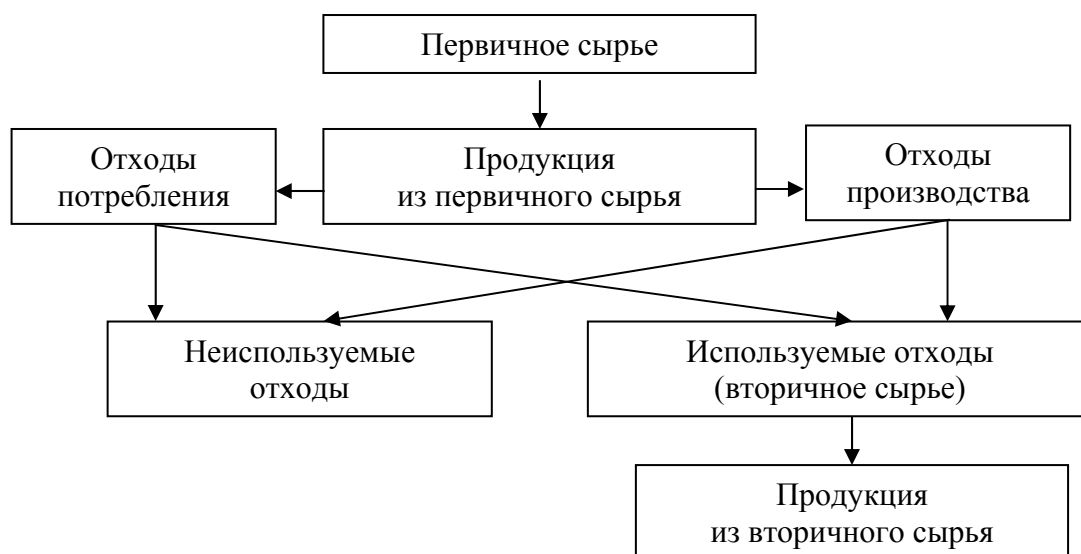


Рис. 7.2. Связь между первичным, вторичным сырьем и продукцией

Основными направлениями создания малоотходных и безотходных технологий в масложировой промышленности являются:

- разработка прогрессивных технологий получения новых видов пищевых продуктов и добавок, улучшающих пищевую и биологическую ценность продуктов, замена традиционного первичного сырья вторичным;

- разработка и совершенствование технологий производства полноценных, обогащенных полезными компонентами, стойких при хранении кормов для сельскохозяйственных животных на основе вторичных сырьевых ресурсов;

- разработка новых технологических процессов производства продукции технического назначения из вторичных сырьевых ресурсов;

- разработка технических средств и процессов по обеспечению сокращения выбросов, уменьшение расхода свежей воды и увеличение количества оборотной, уменьшение загрязненности сточных вод и использование их для получения товарной продукции;

- безотходная технология производства высококонцентрированных растительных белков на основе масличного сырья для

использования в продуктах массового, детского, диетического и лечебно-профилактического питания;

– внедрение комплекса мероприятий по сокращению водопотребления, очистке бензожирсодержащих стоков с применением прогрессивных методов;

– технология рафинации масел по схеме: ферментативная гидратация – нейтрализация в мыльно-щелочной среде – фильтрация для более полного извлечения и рационального использования фосфолипидов, соапстоков и получения из них товарной продукции;

– разработка и внедрение процессов и оборудования (котлоагрегатов), обеспечивающих производство технологическим паром за счет сжигания лузги и др.

7.2. Использование вторичных ресурсов и очистка отходов

Вторичные сырьевые ресурсы и отходы

В масложировой промышленности при переработке семян масличных культур и производстве растительного масла, маргариновой продукции и майонеза образуются следующие вторичные сырьевые ресурсы, побочные продукты и отходы: подсолнечная лузга, жмых, шрот, фосфатидные концентраты, соапсточные жиры, погоны дезодорации, отработанный фильтрующий порошок и катализатор, содовые растворы, гудрон, сточные воды.

В зависимости от источников образования вторичные сырьевые ресурсы и отходы можно классифицировать:

– на стадиях прессования и форпрессования – экстракция семян, где вторичным сырьем является жмых и шрот; лузга является отходом;

– на стадии гидратации в качестве вторичного сырья получают фосфатидные концентраты;

– на стадии щелочной рафинации вторичным сырьем являются соапсточные жиры и отработанные щелочные растворы;

– в процессе отбеливания масла в качестве отхода образуется жир, содержащийся в отбельной глине;

– при дезодорации растительного масла и жиров образуются погоны дезодорации, являющиеся побочным продуктом;

– при гидрогенизации масел и жиров отходом является жир в отработанном катализаторе;

– при фильтрации масел в качестве отхода получают отработанный фильтровальный порошок.

К используемым отходам (вторичные сырьевые ресурсы) относятся: подсолнечная лузга, жмых, шрот, фосфатидные концентраты, соапстоки, отбельные глины, погоны дезодорации, гудроны.

К практически неиспользуемым отходам относятся: отработанные катализаторы, щелочные растворы и фильтрующие порошки.

По объемам образования вторичные сырьевые ресурсы масложировой отрасли подразделяются на много- и малотоннажные. К многотоннажным относятся лузга, жмых, шрот и соапстоки.

Традиционным направлением применения жмыхов и шротов является их использование в рационах кормления сельскохозяйственных животных, что связано с большим содержанием в них белка и углеводов. Химический состав подсолнечного жмыха и шрота приведен в таблице.

**Химический состав
подсолнечного жмыха и шрота, %**

Показатель	Шрот	Жмых
Азот	7,0–8,8	7,0–8,0
Сырой протеин (N · 6,25)	44–55	44–50
Сырой жир	0,6–1,5	5,2–7,8
Углеводы:		
сахара	–	7,5–10,2
клетчатка	13,8–19,4	9,6–11,0
Фосфор общий (P ₂ O ₅)	2,4–2,9	2,2–2,7
Безазотистые экстрактивные вещества	22,8–38,1	22,9–25,7
Зола общая	5,5–7,7	6,2–6,8

Подсолнечная лузга используется в качестве топлива (сгорание 1 кг лузги дает 3500–4300 ккал), для производства кормовых дрожжей и фурфурола, а также как добавка к «грубым» кормам животных.

Использование лузги в качестве топлива ограничивается необходимостью ее предварительного обезжиривания. При этом теряется также возможность использования лузги для извлечения содержащегося в ней масла. Добавление лузги к жмыхам и шротам снижает их кормовую ценность.

Масличное сырье содержит значительное количество фосфолипидов, являющихся ценными биологически активными продуктами. С физиологической точки зрения желательнее сохранять их в маслах, поступающих на длительное хранение, т.к. они обладают антиокислительной способностью. На практике их выводят в процессе гидратации масла и после используют в пищевых или кормовых целях.

Получают пищевые фосфатидные концентраты высшего, первого и второго сортов (с содержанием фосфолипидов соответственно 60, 55 и 50%) и кормовые с массовой долей фосфолипидов 40%.

Пищевые фосфолипидные концентраты применяются в хлебопекарной промышленности, для производства мучных кондитерских изделий и др. Кормовые фосфолипидные концентраты используют в качестве добавок к рациону сельскохозяйственных животных.

Соапсток образуется при щелочной нейтрализации масел и жиров. По физико-химическим показателям он подразделяется на соапсток из светлых масел и соапсток из саломаса и животных жиров.

Массовая доля жира в соапстоке составляет не менее 25%, жирных кислот – не менее 15%.

Жирные кислоты соапстока используются в основном в мыловаренном производстве, а также в производстве олеиновой и стеариновой кислот, олиф и др. Возможным направлением использования жирных кислот является также получение высших жирных спиртов.

Объем образования вторичных сырьевых ресурсов непосредственно связан с объемом производства основной продукции масложировой промышленности: количество жмыха, шрота и лузги – с выходом и производством растительного масла и применяемой технологией; количество фосфолипидных концентратов – с технологией гидратации масла и получением масла гидратированного; количество соапстока – с процессом рафинации масла и саломаса для производства маргариновой продукции и майонеза.

Очистка сточных вод

В масложировой промышленности для производственных и хозяйственно-бытовых нужд используется вода питьевая, техническая и оборотная, повторно направляемая в производство без промежуточной обработки и охлаждения. Отработанная вода,

сбрасываемая в водоем после предварительной очистки или без нее, называется сточной водой.

Предприятия масложировой промышленности ежегодно сбрасывают в канализацию большое количество жирсодержащих стоков, что приводит к загрязнению природных водоемов. Это отрицательное воздействие на природу возрастает по мере увеличения производства и расширения ассортимента продукции масложировых предприятий.

Очистка сточных вод, образующихся на различных стадиях производства, является завершающей технологической операцией переработки масел и жиров.

По своему характеру загрязнения сточных вод подразделяют на три класса: минеральные, органические, бактериальные или биологические.

К минеральным загрязнениям относятся частицы глины, песка, растворы минеральных солей и т.д. К органическим принадлежат загрязнения растительного и животного происхождения, различные углеродистые соединения и др. К классу биологических загрязнений относятся дрожжевые и плесневые грибы, мелкие водоросли, бактерии и др.

Сточные воды предприятий масложировой промышленности, кроме механических загрязнений, содержат нейтральный жир, жирные кислоты (в основном в виде мыла) и разнообразные примеси (в виде растворенных минеральных кислот, щелочей, глицерина, поваренной соли, красящих веществ, углеводов).

Содержание веществ жирового характера в сточных водах характеризуется общим содержанием веществ, растворимых в диэтиловом эфире.

Загрязненность сточных вод органическими веществами определяется биохимическим потреблением кислорода (БПК), которое выражают в миллиграммах на литр кислорода, расходуемого на окисление этих веществ в аэробных условиях при температуре 20°C в результате происходящих в сточной воде биологических процессов. Поскольку расход кислорода на минерализацию органических соединений происходит неравномерно в течение всего процесса, то определяют БПК через каждые 5 сут после обработки сточной воды (БПК₅) и полную величину БПК_{полн}. БПК₅ соответствует минерализации 68–70% органических веществ, содержащихся в сточных водах.

Химическое потребление кислорода (ХПК), или окисляемость, характеризует общее содержание в воде неорганических и органических веществ, реагирующих с сильными окислителями (его выражают в миллиграммах на литр кислорода).

В сточных водах, сбрасываемых в канализацию, допускается содержание веществ, растворимых в диэтиловом эфире, не более 50 мг/л, БПК – не более 500 мг/л, взвешенных веществ – не более 500 мг/л.

Для очистки сточных вод применяются механические, физико-химические, химические, биохимические и другие способы.

Механические способы обычно предшествуют другим и предусматривают очистку сточных вод путем отстаивания, центрифугирования и фильтрования. Содержащиеся в очистной воде грубодисперсные частицы и коллоидные примеси с плотностью, превышающей плотность воды, осаждаются под действием сил тяжести в отстойниках, жироловушках различного типа. Жироловушки бывают по форме прямоугольные или цилиндрические. Внутри жироловушек устанавливаются поперечные перегородки (не доходят до дна) для изменения скорости движения и увеличения времени пребывания сточных вод в жироловушке с целью более полного отделения примесей. Продолжительность отстаивания стоков в жироловушках, в зависимости от их размеров, составляет от 5–10 мин до 2 ч. Всплывшие на поверхность жировые и другие примеси, отделяются с помощью специальных скребков или пневматических устройств и собираются в специальный сток жироловушки или бак, откуда периодически откачиваются на мыловаренный завод, а осевший шлам сжигается.

Для очистки сточных вод от твердых частиц можно использовать фильтрацию с использованием различных фильтров.

Эффективность очистки с применением механических методов невелика (для жироловушек не превышает 60%), поэтому после механической очистки сточных вод необходимо применять другие методы для выведения из них тонкодиспергированных, коллоидных и растворенных примесей.

К физико-химическим способам очистки относятся различные виды флотации, коагуляция, аэрация, ионный обмен и др.

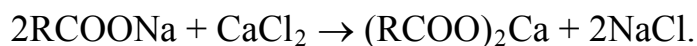
Флотация сточных вод осуществляется путем механического диспергирования воздуха. При флотации через пористые пластины

воздух подается в очищенную среду воздуходувками или компрессорами.

Биологический способ очистки сточных вод основан на жизнедеятельности микроорганизмов, производящих минерализацию органических загрязнений, находящихся в сточных водах.

Ультрафильтрация, или мембранный способ очистки, может применяться для доочистки зажиренных сточных вод после установок напорной флотации. Частично очищенная сточная вода под давлением 0,2 МПа поступает на установку с мембранами, способными задерживать загрязнения за счет осмотического давления.

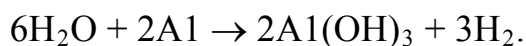
Можно использовать для очистки сточных вод также бесфлотационный способ. Мыло- и жирсодержащие сточные воды, к которым относятся промывная вода после щелочной нейтрализации, мойки зажиренной аппаратуры, стирки промасленных салфеток, рекомендуется обрабатывать раствором хлористого кальция. При этом образуются нерастворимые в воде кальциевые мыла:



Эти мыла в момент образования и выдерживания в течение некоторого времени адсорбируют на себе жировые частицы, которые вместе с кальциевыми мылами легко отделяются фильтрацией.

Эффективным способом очистки сточных вод является напорная флотация. Сточные воды обрабатываются специальным реагентом (коагулянтом) и воздухом под давлением. В качестве коагулянта чаще всего используется сернокислый алюминий, который при гидролизе образует гидроксид алюминия, обладающий способностью адсорбировать на своей поверхности загрязнения. Мельчайшие пузырьки воздуха, выделяющиеся из жидкости при снижении давления, прилипают к жировым частицам и выносят их на поверхность сточных вод. Очистку можно производить в одну или две ступени.

Перспективным методом в технологии очистки сточных вод является метод электрофлотации. При работе электрофлотатора из воды выделяется только водород, а кислород, образующийся при электролизе воды, вступает в реакцию с растворенными под действием электрического тока алюминиевыми электродами:



Для экономии электроэнергии на очистку должны поступать сточные воды после предварительного усреднения реакции среды. Регулируя степень дисперсности и гранулометрический состав пузырьков водорода путем изменения силы тока, с помощью пузырьков водорода и гидроксида металла можно извлекать из сточных вод жировые частицы любых размеров.

7.3. Основные направления совершенствования технологических процессов

К числу основных технологических процессов, подлежащих совершенствованию, относятся: производство растительных масел; рафинация растительных масел; гидрогенизация и переэтерификация жиров; производство маргаринов и майонезов, кондитерских, хлебопекарных и кулинарных жиров; производство пищевых поверхностно-активных веществ, глицерина, жирных кислот и моющих средств.

В области экологической безопасности масложировых производств основными направлениями совершенствования технологических процессов являются:

– уменьшение окисляемости масел и жиров, увеличение срока их хранения и сохранение экологической чистоты продукта. Для предотвращения окисления растительных масел и жиров рекомендуют применять магнитную обработку на стадиях дозировки и фасовки, что позволяет изменить структуру среды и частично дезактивировать кислород под воздействием магнитного поля, в результате чего срок хранения масел увеличивается в 1,5 раза;

– выведение токсичных катализаторных металлов из модифицированных пищевых жиров. Деметаллизацию модифицированных жиров можно осуществлять путем физической рафинации, обработки лимонной кислотой с дальнейшим использованием эффективных адсорбентов, что позволит повысить выведение остаточных количеств катализаторов, в частности никеля, с 25 до 95%;

– создание новых видов экологически чистых растительных масел для массового и лечебно-профилактического питания. С целью повышения питательной ценности необходимо создавать растительные масла с оптимальным жирнокислотным составом, с добавками экстрактов растений, содержащих биологически активные

вещества. Это позволяет получить сбалансированный по макро- и микронутриентам продукт с высокими потребительскими качествами и длительным сроком хранения;

– создание экономически эффективной, научно обоснованной технологии по производству пищевых белковых продуктов. Для получения белковых продуктов из семян сои, подсолнечника предлагается применять биотехнологические методы и осуществлять физико-химический и экологический контроль белкового сырья, полуфабрикатов и продуктов. Создание новых модифицированных растительных белков позволит получить новые экологически безопасные и высококачественные продукты питания, сбалансированные по аминокислотному составу, что обеспечит высокие технико-экономические показатели масложировой промышленности;

– создание специальных жиров для диетического и лечебного питания, содержащих среднецепные триглицериды. Жиры, содержащие триглицериды жирных кислот со средней длиной углеродной цепи (каприловая и каприновая), могут эффективно применяться для диетического и лечебного питания лиц, страдающих ожирением и желудочно-кишечными заболеваниями. Для создания экологически чистого продукта необходимо разработать малоотходную технологию жира путем липолиза, синтеза и ресинтеза сложных эфирных связей. Целесообразно использовать переэтерификацию кокосового масла с расчетным избытком этиловых эфиров каприловой и каприновой кислот с применением ферментных катализаторов;

– создание экономически эффективной технологии водоподготовки. В масложировой промышленности до сих пор не в достаточной степени проводится водоподготовка с применением современных методов очистки. Основной тенденцией развития способов очистки и обезвреживания сточных вод является извлечение ценных компонентов для дальнейшего их использования и возврат очищенной воды в производство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тютюнников, Б. Н. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, Ф. Ф. Гладкий, З. И. Бухштаб. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
2. Паронян, В. Х. Технология жиров и жирозаменителей / В. Х. Паронян – М.: ДеЛипринт, 2006. – 759 с.
3. Стопский, В. С. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья / В. С. Стопский, В. В. Ключкин, Н. В. Андреев. – М.: Колос, 1992. – 286 с.
4. Липиды и рак. Очерки липидологии онкологического процесса / М. Г. Акимов [и др.]; под ред. В. В. Безуглова, С. С. Коновалова. – СПб.: Прайм-ЕВРОЗНАК, 2009. – 352 с.
5. Лабораторный практикум по химии жиров / Н. С. Арутюнян [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 264 с.
6. Овчинникова, Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинникова. – М.: Просвещение, 1987. – 815 с.
7. Newchemistry.ru. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс]. – Минск, 2010. – Режим доступа: http://www.new-chemistry.ru/letter.php?n_id=6165&cat_id=&page_id=3. – Дата доступа: 22.02.2010.
8. Онлайн энциклопедия «Кругосвет» [Электронный ресурс]. – Минск, 2010. – Режим доступа: http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/KARBONOVIE_KISLOTI.html. – Дата доступа: 22.02.2010.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ИСТОЧНИКИ, КЛАССИФИКАЦИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЛИПИДОВ В ОРГАНИЗМЕ	5
1.1. Состав жирового сырья.....	5
1.2. Классификация липидов	7
1.3. Биологическая роль липидов в организме	10
Глава 2. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ	13
2.1. Общая характеристика и классификация жирных кислот	13
2.2. Физические и физико-химические свойства жирных кислот	25
2.3. Химические свойства жирных кислот.....	40
2.4. Заменители жирных кислот.....	62
Глава 3. СПИРТЫ ЛИПИДОВ	70
3.1. Общая характеристика и классификация спиртов липидов.....	70
3.2. Свойства, получение и применение глицерина	70
3.3. Высокомолекулярные жирные спирты	83
3.4. Алициклические спирты.....	89
3.5. Аминоспирты	90
Глава 4. ГЛИЦЕРИДЫ ПРИРОДНЫХ ЖИРОВ.....	93
4.1. Классификация, структура, изомерия глицеридов	93
4.2. Физические свойства и методы разделения глицеридов	97
4.3. Химические свойства глицеридов	101

Глава 5. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ЖИРОВОГО СЫРЬЯ.....	110
5.1. Вещества, сопутствующие глицеридам в жирах	110
5.2. Вещества, специфичные для отдельных видов жиров	129
5.3. Классификация, состав и свойства природных жиров	137
5.4. Белки семян масличных культур	144
5.5. Природные воски.....	144
Глава 6. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВОГО СЫРЬЯ	152
6.1. Взаимосвязь химии и технологии переработки жирового сырья	152
6.2. Химические процессы при взаимодействии жиров с водой, кислотными и основными реагентами	154
6.3. Взаимодействие жиров, жировых отходов, жирозаместителей, сопутствующих веществ и примесей с кислотными реагентами	160
6.4. Химические процессы при восстановлении и окислении жиров	179
Глава 7. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	206
7.1. Комплексное использование сырья	206
7.2. Использование вторичных ресурсов и очистка отходов.....	209
7.3. Основные направления совершенствования технологических процессов	215
ЛИТЕРАТУРА.....	217

Учебное издание

Маркевич Раиса Михайловна
Бондаренко Жанна Владимировна

ХИМИЯ ЖИРОВ

Тексты лекций

Редактор *М. А. Юрасова*. Корректор *М. А. Юрасова*
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*

Подписано в печать 06.05.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 12,8. Уч.-изд. л. 13,2.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.