

*ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.Н. КАРАЗІНА
КАФЕДРА ХІМІЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА*

Спецкурс
«Сучасний органічний синтез»

(Частина 2. Промислове виробництво органічних речовин і матеріалів)

*Ілюстративний матеріал до теми:
Виробництво та переробка жирів*

Доцент КХімМат ХФ Шкумат А.П.

Харків - 2020

Основные направления использования жиров

➤ Пищевая промышленность:

- ✓ нерафинированные жиры;
- ✓ рафинированные жиры;
- ✓ гидрогенизированные жиры;

➤ Производство поверхностно-активных веществ (мыла, косметические изделия, эмульгаторы для пищевой промышленности);

➤ Фармацевтическая промышленность;

➤ Производство лакокрасочных материалов;

➤ Производство биодизеля;

➤ Производство смазочных материалов.

Получение растительных масел. Ч. 1. Прессование

Для **извлечения растительных масел** применяют:

- ❖ **прессовый** и
- ❖ **экстракционный** способы.

Подготовка семян к прессованию:

1. Отделении оболочки от ядра:

- обрушивание,
- сепарирование,
- аспирация,

2. Измельчении ядер (разрушение клеточной структуры с получением мятки),

3. Влаготепловой обработке (для ослабления сил, удерживающих масло с поверхностью мятки с образованием мезги).

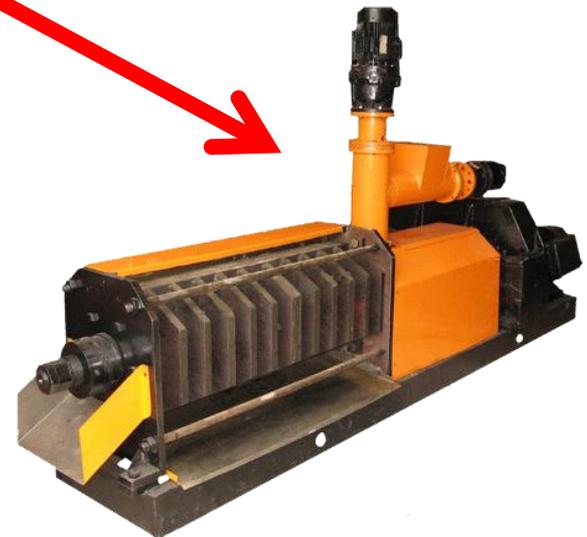
Прессовый способ используют для предварительного (форпрессование) и окончательного съёма масла. Применяют **шнековые прессы**:

- ✓ прессы для предварительного съёма масла (**форпрессы**),
- ✓ прессы для окончательного отжима (экспеллеры),
- ✓ прессы двойного назначения.

Техническая характеристика прессы МП-68

Производительность, т/сут, для семян:

подсолнечника	70
хлопчатника	70
Масличность жмыха, %	11–18
Частота вращения шнекового вала, об/мин	18, 24, 37
Мощность электродвигателя, кВт	28, 36, 40
Габаритные размеры, мм	4870 × 1570 × 2095
Масса, кг	5105



Получение растительных масел. Ч. 2. Прессование, экстракция

Влаготермическая обработка заключается в **жарении мятки** и проходит в два этапа:

- На первом этапе доводят влажность мятки из семян подсолнечника до 8-9% и температуру — **до 60 °С**. При этом происходит поглощение воды частицами мятки, что вызывает их **набухание и увеличение пластичности**. Связь масла с набухшими частицами мятки ослабевает, масло вытесняется на поверхность мятки, его вязкость заметно снижается.
- На втором этапе **мятку высушивают при температуре 105 °С** и доводят влажность мезги из семян подсолнечника до 5-6%.

Технология прессования не обеспечивает полного извлечения масла.

Оставшееся после прессования масло **извлекают экстракцией**, которая характеризуется большей эффективностью (потери в 1,5—2,5 раза ниже, чем при прессовом).

В качестве растворителей для извлечения масла из растительного сырья применяют **экстракционный бензин марки «А»** и **нефракс**. Обычно применяют бензин с низкой температурой кипения (**63-75 °С**), содержащий значительно меньшее количество ароматических углеводородов, что улучшает качество готового масла, снижает в нем содержание сопутствующих примесей.

Оливковое масло из выжимок и косточек экстрагируют галогенированными растворителями (**перхлорэтиленом, трихлорэтиленом и хлороформом**).

Экстракцию оливкового масла можно осуществлять с помощью **сверхкритического диоксида углерода** и ферментных комплексов.

Получение растительных масел. Ч. 3. Экстракция.

- После экстракции **разделение на масло и растворитель** осуществляют **путем отгонки легколетучего растворителя** от нелетучего масла. При дистилляции необходимо достигнуть быстрого и полного удаления растворителя из масла при возможно более низких температурах. Вначале отгонку растворителя проводят **путем выпаривания при атмосферном давлении**, затем для снижения температуры дистилляции **растворитель отгоняют под вакуумом**. Но даже в условиях глубокого разрежения не удастся полностью удалить растворитель из масла.
- Существенное ускорение процесса дистилляции и снижение температуры происходит при применении **отгонки растворителя острым водяным паром** при атмосферном давлении или под вакуумом (обрабатывается острым паром **при температуре 180-220 °С и давлении 0,3 Мпа**). Растворитель находится в шроте в связанном состоянии. Его удаляют путем отгонки. Отгонка растворителя из шрота в перемешиваемом слое проводится в чанных испарителях (тостерах), в которых шрот обрабатывают острым паром при перемешивании.
- В процессе пропаривания шрота можно создавать условия для влаготермической обработки, при которой **обезвреживаются токсические вещества, содержащиеся в хлопковом, соевом и арахисовом шротах**. Продолжительность отгонки растворителя из шрота **55-60 мин**. Температура шрота при выходе из испарителя **100-105 °С, влажность — 8-10%**.
- **Остаточное содержание растворителя в шроте не выше 0,05%.**

Получение растительных масел. Ч. 4. Рафинирование

Все методы рафинации делятся на:

- **физические** — **отстаивание** (выделение из него части коллоидно-растворенных веществ — фосфолипидов, слизей, белков за счет их коагуляции), и, для удаления механических частиц и коллоидно-растворенных веществ, **центрифугирование**, **фильтрация** (фильтрование при температуре 50—55 °С для удаления механических примесей и отчасти фосфатидов и **холодная фильтрация** при температуре 20—25 °С для коагуляции мелких частиц фосфатидов);
- **химические** — **сернокислая и щелочная рафинация**, **гидратация** - процесс обработки масла водой (иногда слабыми растворами электролитов, в частности хлорида натрия) при 45—50 °С и барботированием острым паром для осаждения гидрофильных примесей (фосфатидов, фосфопротеидов), удаление госсипола, которые применяются для удаления примесей, образующих в маслах истинные или коллоидные растворы с участием удаляемых веществ в химических реакциях;
- **физико-химические** — отбеливание, дезодорация, вымораживание, которые используются для удаления примесей, образующих в маслах истинные растворы без химического изменения самих веществ.

Получение растительных масел. Ч. 4. Рафинирование

Щелочная рафинация — обработка масла щелочью с целью выведения избыточного количества свободных жирных кислот.

В процессе нейтрализации образуются соли жирных кислот — мыла. Мыла нерастворимы в нейтральном жире и образуют осадок — соапсток.

Мыло обладает высокой адсорбирующей способностью, благодаря которой **из жира удаляются пигменты, белки, слизи, механические примеси**. Соапсток удаляется отстаиванием или центрифугированием.

Процесс щелочной нейтрализации состоит из следующих операций:

- обработка фосфорной кислотой для разрушения негидратируемых фосфатидов;
- нейтрализация щелочью;
- первая промывка водой температурой 90—95 °С для удаления мыла;
- вторая промывка водой;
- обработка лимонной кислотой для удаления следов мыла;
- сушка в аппаратах под вакуумом.

Растительные масла и животные жиры. Ч. 1

Жирно-кислотный состав	Наименование жирной кислоты	Масло оливковое	Масло соевое	Масло подсолнечное	Масло подсолнечное высокоолеиновое	Масло рапсовое низкоэруковое (не более 5%)	Масло пальмовое	Масло какао	Масло пальмоядровое	Масло кокосовое	Молочный жир	Говяжий жир
C4:0	масляная										2,0—4,2	
C6:0	капроновая								до 0,8	0,4—0,6	1,5—3,0	
C8:0	каприловая								2,4—6,0	5,8—10,2	1,0—2,0	
C10:0	каприновая								2,0—5,0	4,5—7,5	2,0—3,5	
C10:1	деценовая										0,2—0,4	
C12:0	лауриновая			до 0,1			0,1—0,4		41,0—55,0	43,0—51,0	2,0—4,0	
C14:0	миристиновая	0,0—0,05	до 0,2	до 0,2		до 0,3	0,5—2,0	до 0,7	14,0—18,6	16,0—21,0	8,0—13,0	3,0—3,3
C14:1	миристолеиновая										0,6—1,5	0,4—0,6
C16:0	пальмитиновая	7,5—20,0	8,0—13,3	5,0—7,6	4,2—4,6	2,5—6,3	39,0—46,8	24,0—25,2	6,5—10,0	7,5—10,0	22,0—33,0	24,0—29,0
C16:1	пальмитолеиновая	0,3—3,5	до 0,2	до 0,3		до 0,6	до 0,6		до 1,0	0,2—1,5	1,5—2,0	2,4—2,7
C18:0	стеариновая	0,5—5,0	2,4—2,5	2,7—6,5	4,1—4,8	0,8—2,5	3,5—6,0	34,0—35,5	1,0—3,5	2,5—4,0	9,0—13,0	21,0—24,9
C18:1	олеиновая	55,0—83,0	17,7—26,1	14,0—39,4	61,0—69,8	50,0—65,0	36,7—43,0	37,0—41,0	12,0—19,0	5,0—10,0	22,0—32,0	35,5—42,0
C18:2	линолевая	3,5—21,0	49,8—57,1	48,3—74,0	21,9—28,4	15,0—25,0	6,5—12,0	1,0—4,0	0,8—3,0	1,0—2,5	3,0—5,5	2,0—5,0
C18:3	линоленовая		5,5—9,5	до 0,3		7,0—15,0	до 0,5	до 0,2	до 1,0	до 0,5	до 1,5	
C20:0	арахиновая	0,0—0,6	0,1—0,6	0,1—0,5	до 0,7	0,1—2,5	до 1,0		до 1,0	до 0,5	до 0,3	до 0,4
C20:1	гадолеиновая	0,0—0,4	до 0,3	до 0,3	до 0,5	0,1—4,0			до 1,0	до 0,5		
C20:2	эйкозодиеновая					до 1,0					до 1,0	
C22:0	бегеновая	0,0—0,2	0,3—0,7	0,3—1,5	0,7—1,2	до 1,0			до 1,0	до 0,5		
C22:1	эруковая		до 0,3	до 0,3		до 5,0			до 1,0	до 0,5		
C22:2	докозодиеновая			до 0,3		до 0,5						
C24:0	лигноцериновая	0,0—0,2	до 0,4	до 0,5		до 0,2			до 1,0	до 0,5		
C24:1	нервоновая					до 0,5			до 0,1			
Температура плавления, °С		-6	-20...-23	-18...-20	+4,4...+7,2	-9	+33...+39	+31...+35	+23...+26	+22...+29	+28...+36	+42...+52

Растительные масла и животные жиры. Ч. 2а

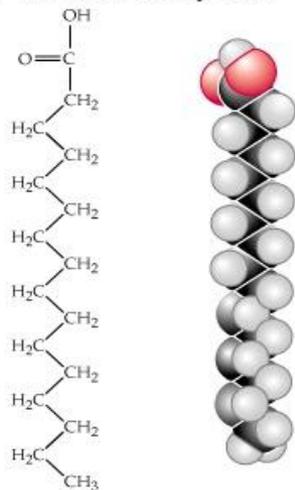
Жирно-кислотный состав	Наименование жирной кислоты	Масло оливковое	Масло соевое	Масло подсолнечное	Масло подсолнечное высокоолеиновое	Масло рапсовое низкоэруковое (не более 5%)	Масло пальмовое	Масло какао	Масло пальмово-ядровое	Масло кокосовое	Молочный жир	Говяжий жир
C4:0	масляная										2,0—4,2	
C6:0	капроновая								до 0,8	0,4—0,6	1,5—3,0	
C8:0	каприловая								2,4—6,0	5,8—10,2	1,0—2,0	
C10:0	каприновая								2,0—5,0	4,5—7,5	2,0—3,5	
C10:1	деценовая										0,2—0,4	
C12:0	лауриновая			до 0,1			0,1—0,4		41,0—55,0	43,0—51,0	2,0—4,0	
C14:0	миристиновая	0,0—0,05	до 0,2	до 0,2		до 0,3	0,5—2,0	до 0,7	14,0—18,6	16,0—21,0	8,0—13,0	3,0—3,3
C14:1	миристолеиновая										0,6—1,5	0,4—0,6
C16:0	пальмитиновая	7,5—20,0	8,0—13,3	5,0—7,6	4,2—4,6	2,5—6,3	39,0—46,8	24,0—25,2	6,5—10,0	7,5—10,0	22,0—33,0	24,0—29,0
C16:1	пальмитолеиновая	0,3—3,5	до 0,2	до 0,3		до 0,6	до 0,6		до 1,0	0,2—1,5	1,5—2,0	2,4—2,7
C18:0	стеариновая	0,5—5,0	2,4—2,5	2,7—6,5	4,1—4,8	0,8—2,5	3,5—6,0	34,0—35,5	1,0—3,5	2,5—4,0	9,0—13,0	21,0—24,9
C18:1	олеиновая	55,0—83,0	17,7—26,1	14,0—39,4	61,0—69,8	50,0—65,0	36,7—43,0	37,0—41,0	12,0—19,0	5,0—10,0	22,0—32,0	35,5—42,0
Температура плавления, °C		-6	-20...-23	-18...-20	+4,4...+7,2	-9	+33...+39	+31...+35	+23...+26	+22...+29	+28...+36	+42...+52

Растительные масла и животные жиры. Ч. 2б

Жирно-кислотный состав	Наименование жирной кислоты	Масло оливковое	Масло соевое	Масло подсолнечное	Масло подсолнечное высокоолеиновое	Масло рапсовое низкоэруковое (не более 5%)	Масло пальмовое	Масло какао	Масло пальмоядровое	Масло кокосовое	Молочный жир	Говяжий жир
C18:2	<u>линолевая</u>	3,5—21,0	<u>49,8—57,1</u>	<u>48,3—74,0</u>	<u>21,9—28,4</u>	<u>15,0—25,0</u>	<u>6,5—12,0</u>	1,0—4,0	<u>0,8—3,0</u>	<u>1,0—2,5</u>	<u>3,0—5,5</u>	<u>2,0—5,0</u>
C18:3	<u>линоленовая</u>		<u>5,5—9,5</u>	до 0,3		<u>7,0—15,0</u>	до 0,5	до 0,2	до 1,0	до 0,5	до 1,5	
C20:0	арахиновая	0,0—0,6	0,1—0,6	0,1—0,5	до 0,7	0,1—2,5	до 1,0		до 1,0	до 0,5	до 0,3	до 0,4
C20:1	гадолеиновая	0,0—0,4	до 0,3	до 0,3	до 0,5	0,1—4,0			до 1,0	до 0,5		
C20:2	эйкозодиеновая					до 1,0					до 1,0	
C22:0	бегеновая	0,0—0,2	0,3—0,7	0,3—1,5	0,7—1,2	до 1,0			до 1,0	до 0,5		
C22:1	<u>эруковая</u>		до 0,3	до 0,3		<u>до 5,0</u>			до 1,0	до 0,5		
C22:2	докозодиеновая			до 0,3		до 0,5						
C24:0	лигноцериновая	0,0—0,2	до 0,4	до 0,5		до 0,2			до 1,0	до 0,5		
C24:1	нервоновая					до 0,5			до 0,1			
<u>Температура плавления, °С</u>		<u>-6</u>	<u>-20...-23</u>	<u>-18...-20</u>	<u>+4,4...+7,2</u>	<u>-9</u>	<u>+33...+39</u>	<u>+31...+35</u>	<u>+23...+26</u>	<u>+22...+29</u>	<u>+28...+36</u>	<u>+42...+52</u>

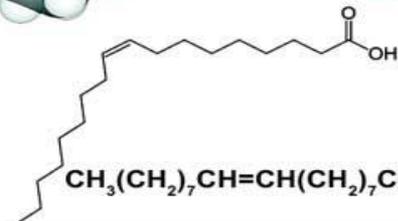
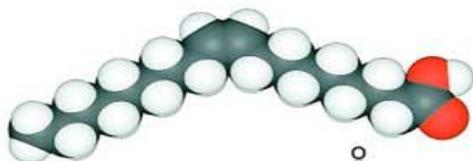
Некоторые жирные кислоты

(a) Saturated fatty acid



Palmitic acid

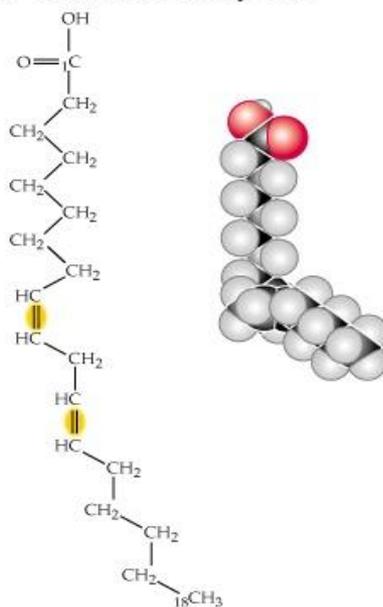
ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА



ЭЛАИДИНОВАЯ КИСЛОТА

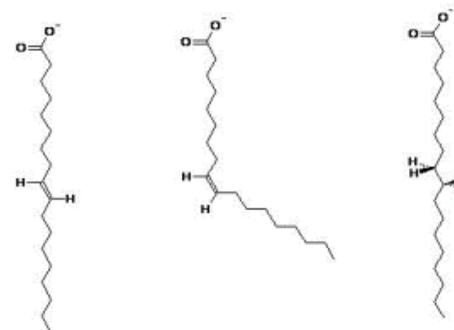
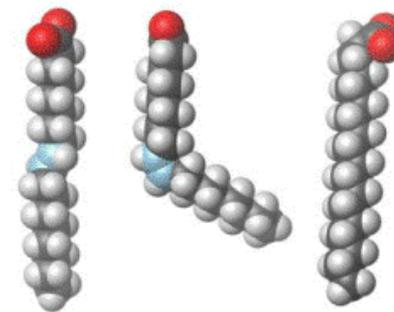


(b) Unsaturated fatty acid

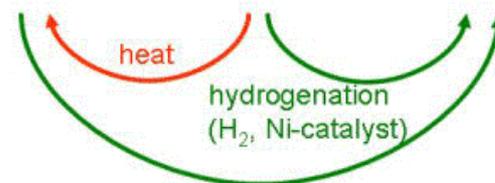


Linoleic acid

© 2001 Sinauer Associates, Inc.



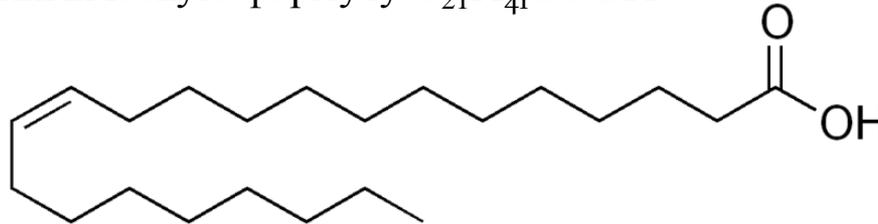
elaidic acid (trans unsat.) oleic acid (cis unsat.) stearic acid (saturated)



Токсичность эруковой кислоты

ковая кислота (от лат. *eruca* «руккола») — *цис-13-докозеновая кислота*

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$ — одноосновная карбоновая кислота, содержащая одну двойную связь и имеющая химическую формулу $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$.



Относится к **Омега-9-ненасыщенным жирным кислотам**.

Эруковая кислота является **токсичной для сердечной мышцы**, поэтому в разных странах введены законодательные ограничения, чтобы в применяемом в пищу масле содержание эруковой кислоты не превышало 2-5 %.

Эруковая кислота (в виде триглицерида) содержится в растениях семейства капустных. Доля эруковой кислоты среди прочих жирных кислот в составе растительных масел (по массе):

- Рапсовое масло — до 5 %;
- Горчичное масло — 5-53 %;
- Сурепное масло — 47 %;
- Рыжиковое масло — (2,3 %).

В организме крыс имеет тенденцию накапливаться в различных тканях, что замедляет рост и наступление репродуктивной зрелости организма, вызывает нарушения сердечно-сосудистой системы, инфильтрацию скелетной мускулатуры и миокарда, цирроз печени.

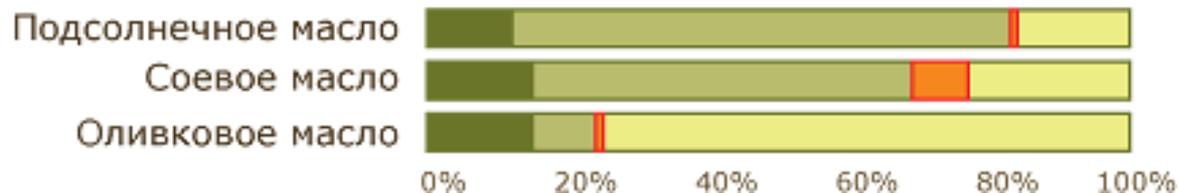
Жирные кислоты **класса омега-3** имеют **двойную углерод-углеродной связи у третьего атома углерода от метилового конца жирной кислоты**

Три основных омега-3 жирных кислот:

- альфа-линоленовая кислота (ALA),
- эйкозапентаеновая кислота (EPA)
- докозагексаеновая кислота (DHA).

**Сравнение содержания
линоленовой кислоты OMEGA-3 в маслах**

	Подсолнечное масло	Соевое масло	Оливковое масло
■ Насыщенные жиры	12%	15%	15%
■ Линолевая кислота	71%	54%	9%
■ Линоленовая кислота OMEGA-3	1%	8%	1%
■ Мононасыщенные жиры	16%	23%	75%



Жирные кислоты класса Омега-3

Общепринятое название	Липидная формула	Химическое название
Гексадекатриеновая кислота (ГТК, НТА)	16:3 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис</i> -7,10,13-гексадекатриеновая кислота
<u>α-Линоленовая кислота</u> (АЛК, АЛА)	18:3 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис</i> -9,12,15-октадекатриеновая кислота
<u>Стиридовая кислота</u> (СТД, STD)	18:4 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис</i> -6,9,12,15-октадекатетраеновая кислота
<u>Эйкозатриеновая кислота</u> (ЭТЕ, ЕТЕ)	20:3 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис</i> -11,14,17-эйкозатриеновая кислота
<u>Эйкозатетраеновая кислота</u> (ЭТК, ЕТА)	20:4 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис</i> -8,11,14,17-эйкозатетраеновая кислота
<u>Эйкозапентаеновая кислота</u> (ЭПК, ЕРА), тимнодоновая кислота	20:5 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис,цис</i> -5,8,11,14,17-эйкозапентаеновая кислота
Генэйкозапентаеновая кислота (ГПК, НРА)	21:5 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис,цис</i> -6,9,12,15,18-генэйкозапентаеновая кислота
<u>Докозапентаеновая кислота</u> (ДПК, ДРА), Клупанодоновая кислота	22:5 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис,цис</i> -7,10,13,16,19-докозапентаеновая кислота
<u>Докозагексаеновая кислота</u> (ДГК, ДНА), Цервоновая кислота	22:6 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис,цис,цис</i> -4,7,10,13,16,19-докозагексаеновая кислота
<u>Тетракозапентаеновая кислота</u> (ТПК)	24:5 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис,цис</i> -9,12,15,18,21-докозагексаеновая кислота
<u>Тетракозагексаеновая кислота</u> (ТГК), Низиновая кислота	24:6 ($n-3$)	<i>цис,цис,цис,цис,цис,цис</i> -6,9,12,15,18,21-тетракозеновая кислота

Основные пищевые источники омега-3 ненасыщенных жирных кислот

- Размолотые семена льна и льняное масло
- Chia
- Жирная морская рыба, рыбий жир и морепродукты
(особенно мелкая рыба, находящаяся в самом низу пищевой цепочки: скумбрия, анчоусы, сардины и сельдь, а также тунец, пикша и форель)
- Мясо диких животных
- Рыжиковое масло
- Горчичное масло
- Семена технической конопли и масла
- Листья портулака
- Шпинат
- Морские водоросли

Омега-6-полиненасыщенные жирные кислоты

(двойную углерод-углеродную связь в омега-6 позиции, то есть между шестым и седьмым атомами углерода, считая от метилового конца цепи жирной кислоты.)

традиционное или тривиальное название	липидная формула	химическое название
<u>линолевая кислота</u> (ЛК, LA)	18:2 (<i>n</i> -6)	цис,цис-9,12-октадекадиеновая кислота (<i>octadecadienoic acid</i>)
<u>γ-линоленовая кислота</u> (GLA)	18:3 (<i>n</i> -6)	цис,цис,цис-6,9,12-октадекатриеновая кислота (<i>octadecatrienoic acid</i>)
<u>календовая кислота</u>	18:3 (<i>n</i> -6)	8транс,10транс,12цис-октадекатриеновая кислота (<i>octadecatrienoic acid</i>)
<u>эйкозадиеновая кислота</u>	20:2 (<i>n</i> -6)	цис,цис-11,14-эйкозадиеновая кислота (<i>eicosadienoic acid</i>)
<u>дигомо-γ-линоленовая кислота</u> (ДГДК, DGLA)	20:3 (<i>n</i> -6)	цис,цис,цис-8,11,14-эйкозатриеновая кислота (<i>eicosatrienoic acid</i>)
<u>арахидоновая кислота</u> (АК, АА)	20:4 (<i>n</i> -6)	цис,цис,цис,цис-6,9,12,15-эйкозатетраеновая кислота (<i>eicosatetraenoic acid</i>)
<u>докозадиеновая кислота</u>	22:2 (<i>n</i> -6)	цис,цис-13,16-докозадиеновая кислота (<i>docosadienoic acid</i>)
<u>аденовая (докозотетраеновая) кислота</u>	22:4 (<i>n</i> -6)	цис,цис,цис,цис-7,10,13,16-докозатетраеновая кислота (<i>docosatetraenoic acid</i>)
<u>докозапентаеновая кислота (кислота Осбонда)</u>	22:5 (<i>n</i> -6)	цис,цис,цис,цис,цис-4,7,10,13,16-докозапентаеновая кислота (<i>docosapentaenoic acid</i>)
<u>тетракозатетраеновая кислота</u>	24:4 (<i>n</i> -6)	цис,цис,цис,цис-9,12,15,18-тетракозатетраеновая кислота (<i>tetracosatetraenoic acid</i>)
<u>тетракозапентаеновая кислота</u>	24:5 (<i>n</i> -6)	цис,цис,цис,цис,цис-6,9,12,15,18-тетракозапентаеновая кислота (<i>tetracosapentaenoic acid</i>)

Основные пищевые источники Омега-6 жирных кислот

- Сафлоровое масло;
- Масло из зёрен пшеницы;
- Масло грецкого ореха;
- Кунжутное масло;
- Майонез без холестерина;
- Маргарин (гидрогенизированный);
- Оливковое масло;
- Мясо индейки;
- Мясо курицы;
- Миндаль;
- **Семена подсолнечника**;
- Грецкие орехи;
- Арахисовое масло;
- Соевые бобы.

Схема получения растительного масла

Предварительное обезжиривание масличного материала методом прессования (**форпрессования**)

Форпрессовый жмых

Форпрессовое масло

Окончательное обезжиривание форпрессового жмыха методом прессования (экспеллирования)

Окончательное обезжиривание форпрессового жмыха методом экстракции

Жмых
экспеллерный

Масло
прессовое
(экспеллерное)

Шрот

Масло
экстракционное

Гидрогенизация жиров

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЖИРОВ, осуществляется с целью снижения ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав триглицеридов растительных масел (главным образом подсолнечного, соевого, хлопкового) и жиров морских животных (преимущественно китового жира).

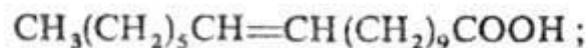
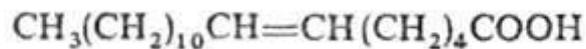
Гидрогенизация жиров - **гетерогенный каталитический процесс** (**катализаторы**-никелевые, никель-медные, никель-кисельгуровые, металлокерамические и др.). Гидрогенизация жиров осуществляется **в автоклавах**, ускоряется при повышении давления водорода и температуры, интенсификации **механическим перемешиванием** жира (предварительно тщательно рафинированного) или при **барботаже водорода** через его слой.

В промышленности **пищевые саломасы** получают при давлении водорода 0,2 МПа и 190-220 °С, **технические** - при 1,5-2,0 МПа и 190-250 °С.

Сопровождается следующими основными реакциями:

- 1) **гидрированием** полиненасыщенных кислот, например линолевой, до мононенасыщенной олеиновой и последней - до насыщенной стеариновой;
- 2) **изомеризацией**, например превращением олеиновой кислоты (цис-изомер) в элаидиновую (трансизомер), а также
- 3) **миграцией двойной связи**, приводящей к образованию изоолеиновых кислот:

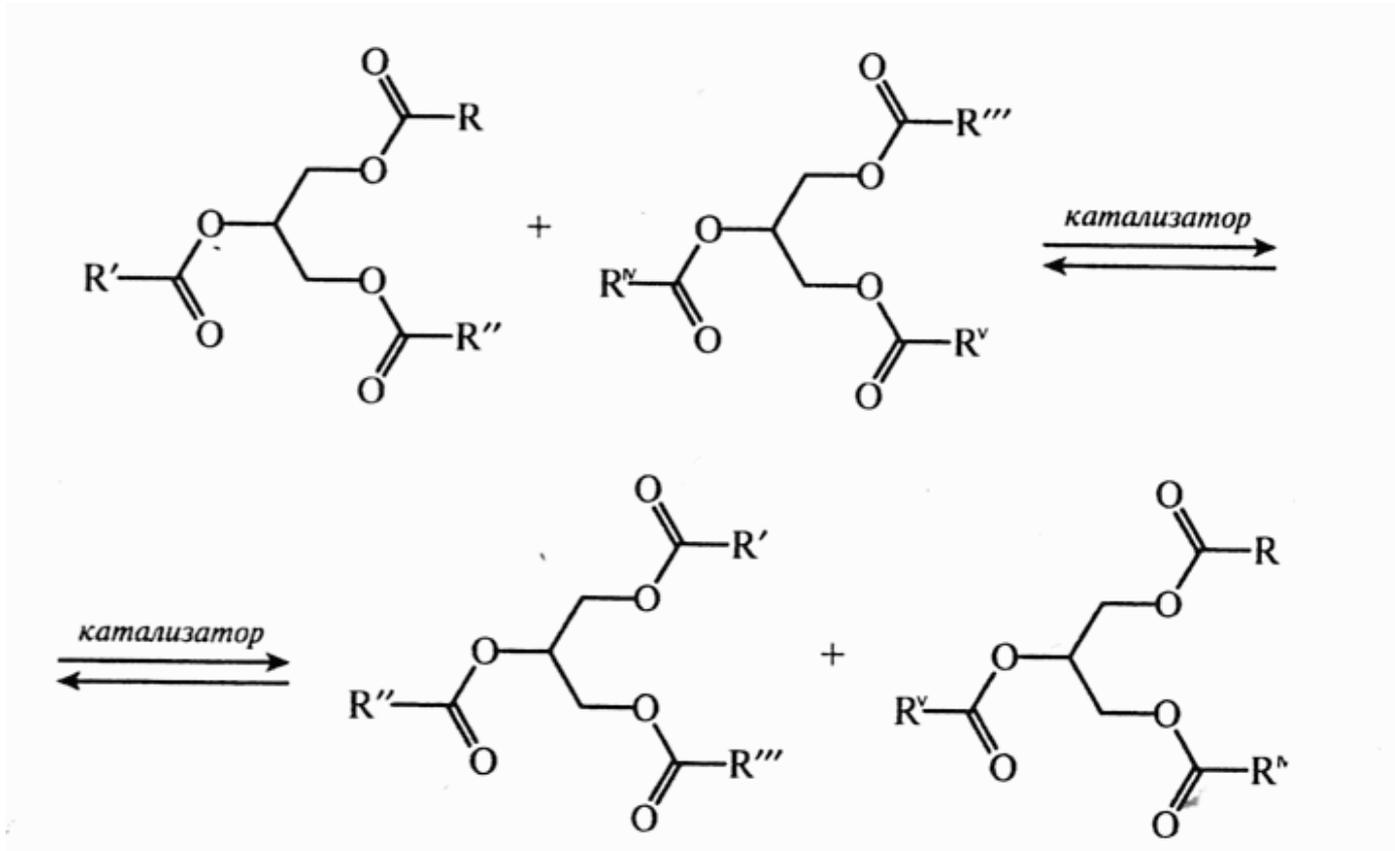
и



- 4) **гидролизом глицеридов** до свободных жирных кислот и их взаимодействие с каталитическими металлами или их солями с **образованием мыл** (никелевых, медных).

Переэтерификация жиров

При переэтерификации с участием химических катализаторов состав жирных кислот жира не меняется, происходит их статистическое распределение в смеси.



Использование продуктов гидрогенизации

Продукты гидрогенизации жиров (саломасы) представляют собой смеси твердых триглицеридов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, в основном C_{16} - C_{18} . В небольших количествах саломасы содержат свободные жирные кислоты, продукты их распада, моно- и диглицериды, неомыляемые вещества и др.

Пищевые саломасы (т. пл. 31-33°C) применяют для выработки:

- маргаринов,
- кондитерских и кулинарных жиров,
- пищевые ПАВ.

Технические саломасы (т. пл. 39-49 °C) применяются для получения:

- туалетного и хозяйственного мыла,
- стеарина и др.

Рецептура маргарина (пример)

Маргарин столовый молочный ГОСТ 240-72

Наименование компонентов	Содержание, %
Саломас, вид 1, марка 1-1, рецептура 1 (Т.пл 31-34 С; тв. 160-280 г/см)	69,0-54,0
Масло растительное жидкое	12,91-27,46
Красители	0,10-0,20
Эмульгаторы: Т-1, Т-2, Т-Ф, МД	0,10-0,30
Сахар-песок	0,50-0,30
Соль	0,70-0,30
Молоко коровье цельное	4,50-9,00
Вода	12,19-8,44
Ароматизаторы	согласно инструкции

Рецептура маргарина (пример 2)

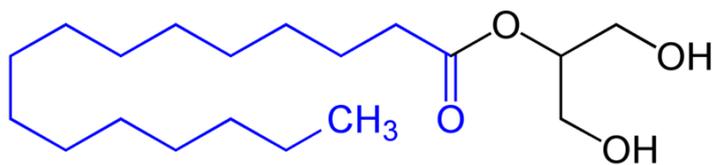
Диетический маргарин «Здоровье» ТУ 18-17/44-76

Наименование компонентов	Содержание, %
Пластифицированный саломас, вид 2, марка 2-3, рецептура 2 (Т.пл 29-34 С; тв. 40-90 г/см)	79,50-78,87
Масло растительное жидкое	1,60-2,00
Красители пищевые	0,20-0,30
Эмульгаторы: Т-1, Т-2, Т-Ф, МД	0,10-0,20
Концентрат фосфатидный пищевой	0,40
Сахар-песок	0,50-0,30
Соль	0,15-0,20
Молоко коровье цельное	14,00-15,00
Лимонная кислота	0,01-0,02
Ароматизаторы	согласно инструкции
Вит амин А	100000 МЕ на 1 кг маргарина
Вит амин Е	300 мг на 1 кг маргарина
Вода	3,98-2,81

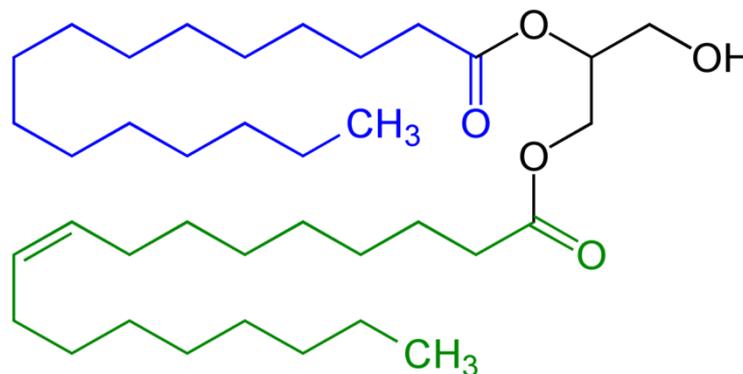
Эмульгаторы в маргарине

Маргарин представляет собой эмульсию типа «вода в масле», поэтому для его получения применяют вещества, имеющие гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) 3...6.

Наиболее широко используемыми в качестве эмульгаторов веществ являются **моно- и диглицериды жирных кислот** (код пищевой добавки — **E471**), получаемые из растительных и животных жиров путём их переэтерификации в присутствии свободного глицерина:

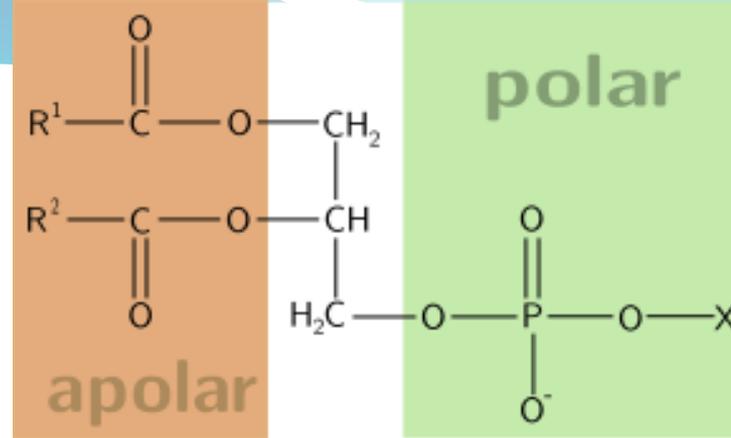


В качестве эмульгатора часто используется также лецитин, преимущественно соевый.



В маргарине, особенно «лёгком», содержание воды может быть очень велико. Способность маргарина намазываться определяется диспергирующим действием поверхностно-активных веществ. Стабилизирующее действие эмульгаторов на поверхность раздела фаз и их влияние на процесс кристаллизации жира определяет срок годности продукта, его разбрызгивание при сильном нагревании, и, главное, органолептические (вкусовые) свойства.

Фосфолипиды



ды — сложные липиды, сложные эфиры многоатомных спиртов и высших жирных кислот. Содержат остаток фосфорной кислоты и соединённую с ней добавочную группу атомов различной химической природы.

В зависимости от входящего в их состав многоатомного спирта принято делить фосфолипиды на три группы:

глицерофосфолипиды (глицерофосфатиды) — содержат остаток глицерина

фосфатидилхолин (лецитин)

фосфатидилэтаноламин (кефалин)

фосфатидилсерин

кардиолипин

плазмалоген (этаноламиновый плазмалоген)

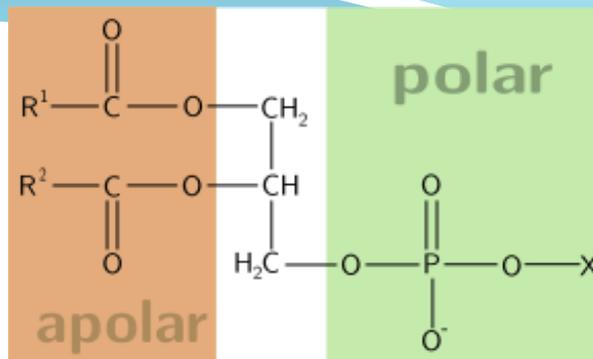
фосфосфинголипиды — содержат остаток сфингозина

сфингомиелины

фосфоинозитиды — содержат остаток инозитола

фосфатидилинозитол

Лецитины



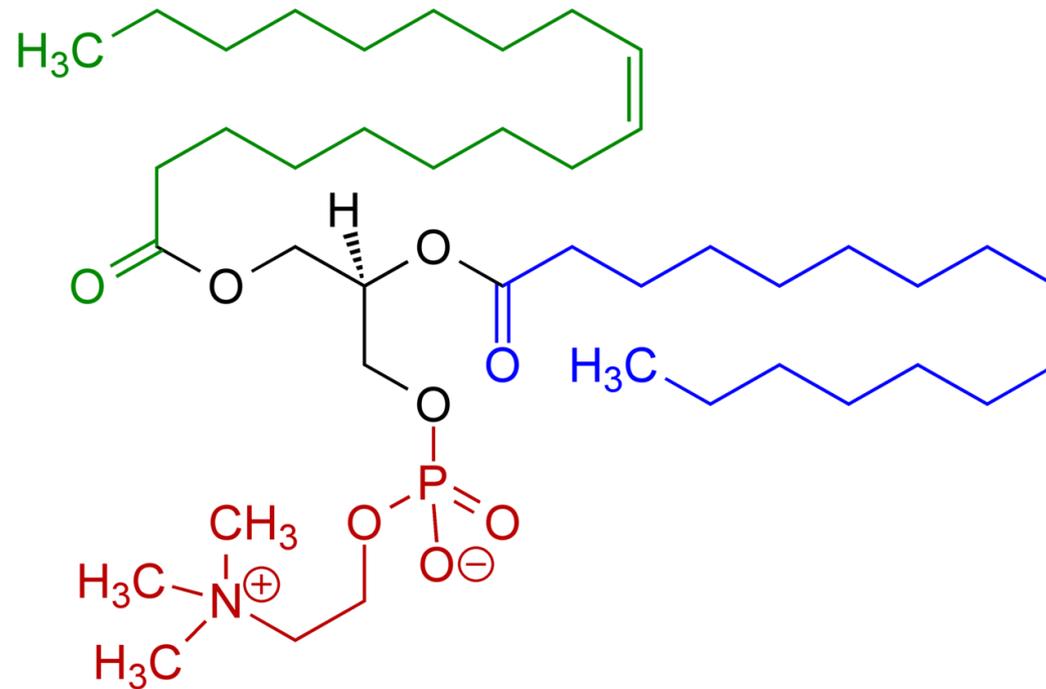
Лецитин позволяет получать устойчивые эмульсии в системах масло-вода. Эта **пищевая добавка (код E322)** находит широкое применение в пищевой промышленности при изготовлении шоколада и шоколадной глазури (для снижения их вязкости во рту и в качестве антиоксиданта, препятствующего старению изделий), кондитерских, хлебобулочных и макаронных изделий, маргарина, майонеза, выпечке хлебобулочных и кондитерских изделий, вафель, а также при изготовлении жироводных эмульсий для смазки хлебопекарных форм и листов.

Лецитин является действующим веществом так называемых **гепатопротекторов**, призванных предупреждать заболевания печени. На основе фосфолипидов производятся препараты «Эссенциале Форте», «Эссенциале Н», «Эсливер Форте», ряд БАДов.

Коммерческий лецитин — побочный продукт рафинации растительных масел путём **гидратации**:

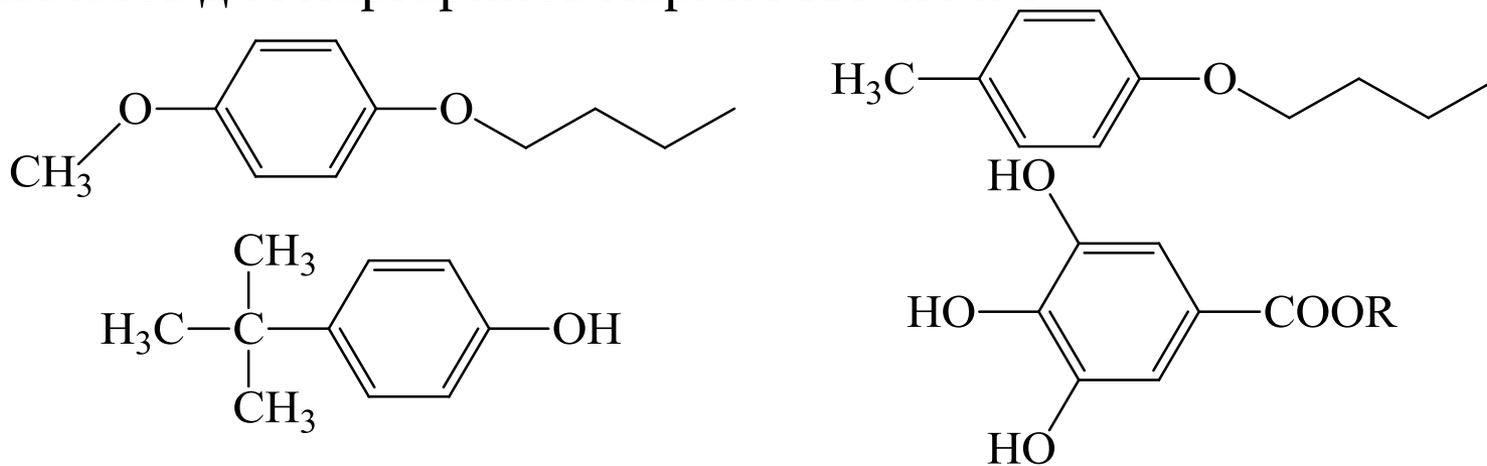
- **Соевый лецитин** производят из очищенного соевого масла при низкотемпературной обработке. Это наиболее распространённый эмульгатор в современной пищевой промышленности.
- **Подсолнечный лецитин** получают путём экстракции из подсолнечного масла.

Подсолнечные лецитины отличаются от соевых лецитинов в первую очередь составом и содержанием жирных кислот, которые у каждой из масличных культур различны.



Антиоксиданты

Для повышения стойкости жиров в их состав вносят антиоксиданты. Законодательством РФ запрещено использование бутилоксианизола, бутилокситолуола, третбутилгидрохинона и галлатов для маргаринов марки МТК и ММ

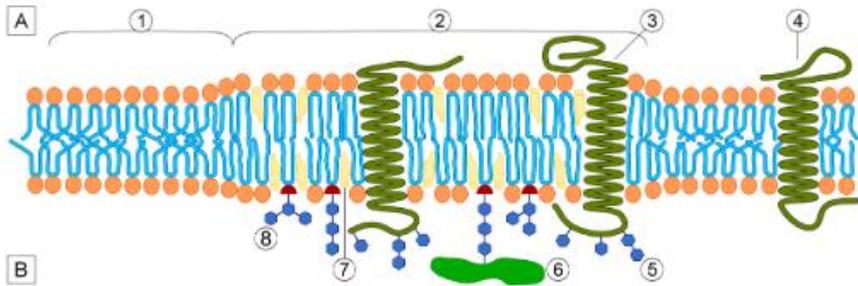


В промышленности бутилгидрокситолуол (C₁₅H₂₄O) - добавку E321 получают реакцией пара-крезола с изобутиленом. Процесс катализируется серной кислотой.



Транс-жиры

Трансжиры — разновидность ненасыщенных жиров, находящихся в транс-конфигурации, то есть имеющих расположение углеводородных заместителей по разные стороны двойной связи «углерод-углерод» (так называемая транс-конфигурация).



Фрагмент мембраны (цвета на схеме выбраны произвольно). А – внутриклеточная среда, В – межклеточная среда; 1) обычная фосфолипидная часть мембраны; 2) липидный рафт; 3,4) трансмембранные белки; 5) олигосахаридные остатки на белке; 6) гликозилфосфатидилинозитол; 7) холестерин; 8) олигосахаридные остатки на липидах. (© Artur Jan Fijałkowski)

Трансизомеры обнаруживаются в жировой части практически всех органов и тканей человека. В фосфолипидах плазмы крови у американцев было найдено в среднем 3% трансизомеров.

В жире женского молока найдено трансизомеров: 1% в Испании, 2% во Франции, 4% в Германии, 7% в Канале и США.

Существуют тысячи различных изомеров жирных кислот и их изолированное действие на организм более-менее известно только для отдельных изомеров. Некоторые из них оказывают благотворное действие, например руменовая кислота, являющаяся изомером линолевой кислоты и присутствующая в молочном жире. Основной транс-изомер молочного и говяжьего жира — вакценовая кислота — может превращаться в организме человека в руменовую Вакценовая кислота (11-трансоктадеценовая кислота), руменовой кислоты (9-цис11-транс-октадекадиеновая).

Негативное влияние транс-жиров на организм человека

Жирные кислоты в транс-форме (транс-жиры) не способны должным образом выполнять свои функции в составе биологических структур.

Оказавшись в составе фосфолипидов клеточных мембран, транс-жиры влияют на работу белковых молекул, пронизывающих мембраны, так называемых транс-мембранных белков. **Изменение в мембранах нарушает передачу сигналов**, например при взаимодействии гормонов с рецепторами, поскольку рецепторы как раз являются трансмембранными белками.

Страдает транспорт веществ, ведь белковые каналы для переноса молекул через мембрану также относятся к трансмембранным белкам.

Так как фосфолипиды являются еще и сырьем для синтеза регуляторных молекул иммунной системы, наличие в них жирных кислот в транс-конформации приводит к **нарушению биохимии воспалительных процессов**.

Трансжиры чрезвычайно токсичны и обладают свойством накапливаться в организме, вызывая целый ряд опасных недугов: **стресс, атеросклероз, болезни сердца, рак, ожирение, больные дети, ослабление иммунитета, низкая потенция** и т.д.

Трансжиры **блокируют действие пищеварительных ферментов** со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Различия в трансизомерах жирных кислот частично гидрированных масел и жиров жвачных животных

Трансизомеры жирных кислот	Частично гидрированные масла	Жиры жвачных животных	
Мононенасыщенные	18:1>>>16:1>20:1	18:1>16:1>20:1	
Диеновые:	ц/т-18:2>>ц/т-16:2>ц/т-20:2	ц/т-18:2, ц/т-20:2 и т.д.	
		связи раздельные	связи сопряженные
цис-, транс-	9-цис-12-транс-18:2 9-транс-12-цис-18:2 9-цис-13-транс-18:2 8-транс-12-цис-18:2 9-транс-15-цис-18:2 10-транс-15-цис-18:2	8-транс-12-цис-18:2/ 9-цис-13-транс-18:2 8-цис-13-транс-18:2/ 11-транс-15-цис-18:2 9-транс-12-цис-18:2/ 9-цис-12-транс-18:2	9-цис-11-транс 7-транс-9-цис 11-цис-13-транс 9-транс-11-цис 8-транс-10-цис 10-транс-12-цис 11-транс-13-цис
транс-, транс-	9-транс-12-транс-18:2	9-транс-12-транс-18:2 9-транс-15-транс-18:2	6-транс-8-транс/ 9-транс-11-транс 7-транс-9-транс/ 10-транс-12-транс 8-транс-10-транс/ 11-транс-13-транс
Триеновые:			
цис-, цис-, транс-	ц/ц/т-18:3=т/ц/ц-18:3> ц/т/ц18:3	9-цис-11-транс-15-цис-18:3/ 9-цис-13-транс-15-цис-18:3	
цис-, транс-, транс-	9-транс-12-цис-15-транс-18:3 (следы)	цис,транс,транс-18:3 (следы) 9-цис-11-транс-15-транс 9-транс-11-транс-15-цис	

Примечание. ТЖК в столбцах расположены в соответствии с уменьшением их массовой доли.

Содержание транс-изомеров в различных жирах

Продукция	Содержание
Молочный жир	2,3 — 8,6 %
Говяжий жир	2,0 — 6,0 %
<u>Саломасы</u>	35 — 67 %
Сырые растительные масла	<0,5 %
Рафинированные растительные масла	<1 %
Мягкие маргарины	0,1 — 17 %
Маргарины для выпечки	20 — 40 %
Кулинарные жиры	18 — 46 %
<u>Спреды</u>	1,5 — 6 %

Сарказм:

Маргарин, изобретенный в голодные военные годы, - это «продукт», который не едят «аристократы», «новые русские», а также крысы и тараканы.

По своим свойствам он недалек от хозяйственного мыла, и даже не портится, подобно моющим средствам.

Нормы потребления транс-жиров

По рекомендации ВОЗ, организм человека должен получать от трансжиров не более 1 % суточной нормы общего энергопотребления (**около 2-3 граммов** транс-жиров).

В 2009 году ВОЗ пересмотрела эту рекомендацию и **рекомендовала полностью удалить промышленные транс-жиры из продуктов питания.**

Эксперты ВОЗ отмечают, что вопрос о том, нужно ли нормировать натуральные трансжиры, пока остаётся открытым, ввиду малого числа клинических данных.

Состав натуральных транс-жиров отличается от промышленных.

Во многих странах промышленные транс-жиры либо запрещены либо серьёзно ограничены.

В сентябре 2011 года ООН провело сессию по этому вопросу, следствием чего стала программа ВОЗ по мониторингу неинфекционных заболеваний до 2025 г. Один из ключевых индикаторов этой программы — «принятие национальных программ, которые **практически исключают частично гидрированные растительные масла из продуктов питания, и замена их на полиненасыщенные жирные кислоты**».

Основные подходы к снижению транс-изомеров —

- 1) добровольная саморегуляция производителями,
- 2) обязательная маркировка продуктов питания,
- 3) законодательные запреты на национальном уровне
(**наиболее эффективны**).

Список некоторых пищевых продуктов, в которых содержатся неприродные транс-жиры

- **Попкорн для микроволновки.** попкорн может содержать транс-жиры, если один из упомянутых ингредиентов – «гидрогенизированные масла».
- **Картофельные чипсы.** В одной небольшой пачке содержится 3 и более граммов транс-жиров.
- **Крекеры** (Особенно «соленые» крекеры часто содержат транс-жиры), **вафли.**
- **Некоторые зерновые смеси для быстрых завтраков** и ”протеиновых батончиков”.
- **Замороженные продукты-полуфабрикаты** (пироги, пиццу и вафли удобно готовить, но они часто содержат большое количество плохих жиров. По мере возможности нужно их избегать.
- **Картофель фри.** (продукция фаст-фуда (Средняя порция фри может содержит критичные 8 граммами транс-жиров).
- **Пирожные** (1 грамм транс жиров в порции), кексы, пироги круасаны. **Сухой растительный жир.**
- **Маргарин и разные «масла» для бутербродов** (спреды, мягкие масла, миксы сливочных и растительных масел)
- **майонез;**
- **кондитерские изделия** — торты, пирожные, печенье, крекеры и т.д. ;
- **рафинированное растительное масло;**
- **белый хлеб;**
- **шоколад;**
- **кетчуп;**

Транс-жиры представлены в описаниях составов продукции как:

- гидрогенизированные,
- частично гидрогенизированные или
- сатурированные жиры;
- маргарин.

Прямых признаний «гидрогенизированные» и «частично гидрогенизированные растительные жиры» производители, как правило, старательно избегают (это пока позволяет им законодательство).

«Псевдонимов», под которыми транс-жиры скрываются в списках ингредиентов:

- растительный жир,
- комбинированный жир,
- кулинарный жир,
- жир фритюрный.

История гидрогенизации жиров

В 1890-х годах химию гидрогенизации исследовал будущий нобелевский лауреат **Поль Сабатье**. В **июне 1897** года он сделал открытие, заложившее основы превращения растительного масла в твердую субстанцию, а **в 1912 году получил за это Нобелевскую премию**. Сабатье обнаружил, что мелкие частицы никеля служат хорошим катализатором реакции газообразного водорода с этиленом. Работа Сабатье сделала возможным получение твердых жиров типа современного саломаса из жидких растительных жиров.

Немецкий химик **Вильгельм Норманн** **развил идеи Сабатье**, рассматривавшего лишь гидрогенизацию паров, и **в 1901 году продемонстрировал возможность гидрогенизации жидких масел**. Процесс гидрогенизации (гидрирование) происходит при пропускании водорода под давлением через масло, нагретое до высокой температуры (около 200°C). При этом часть ненасыщенных жирных кислот превращается в насыщенные.

Однако при частичной гидрогенизации изменяется пространственная структура молекул: **значительная часть ненасыщенных жирных кислот (до 60%) переходит из цис-формы в транс-форму**. С точки зрения производителей маргаринов накопление транс-изомеров влияло на свойства жира только положительно, поскольку приводило к повышению температуры плавления и твердости.

В 1902 году Норманн запатентовал свою технологию, а **в 1909 году права на пользование патентом в США были выкуплены компанией Procter and Gamble**. В 1911 году компания начала продажи жира-разрыхлителя для выпечки «Crisco», изготовленного из частично гидрогенизированного хлопкового масла. В те же годы гидрогенизация позволила увеличить сроки хранения китового жира — ворвани, что привело к росту объемов китобойного промысла.

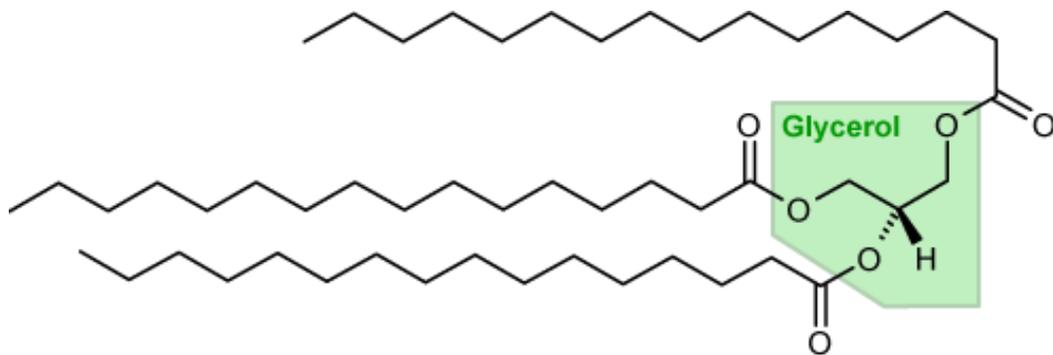
В России первая установка по гидрогенизации масел была построена **в 1909 году в Казани** на основе технологии, разработанной С. А. Фокиным. Правда, на ней **получали сырье не для пищевой промышленности, а для мыловарения**.

Причины успеха гидрогенизированных жиров

Гидрогенизированные масла и маргарины :

- дешевле сливочного масла,
- дольше хранились (даже без охлаждения) и
- позволяли многократное использование при жарке,
- продукт частичной гидрогенизации обладал нужной пластичностью и структурой.

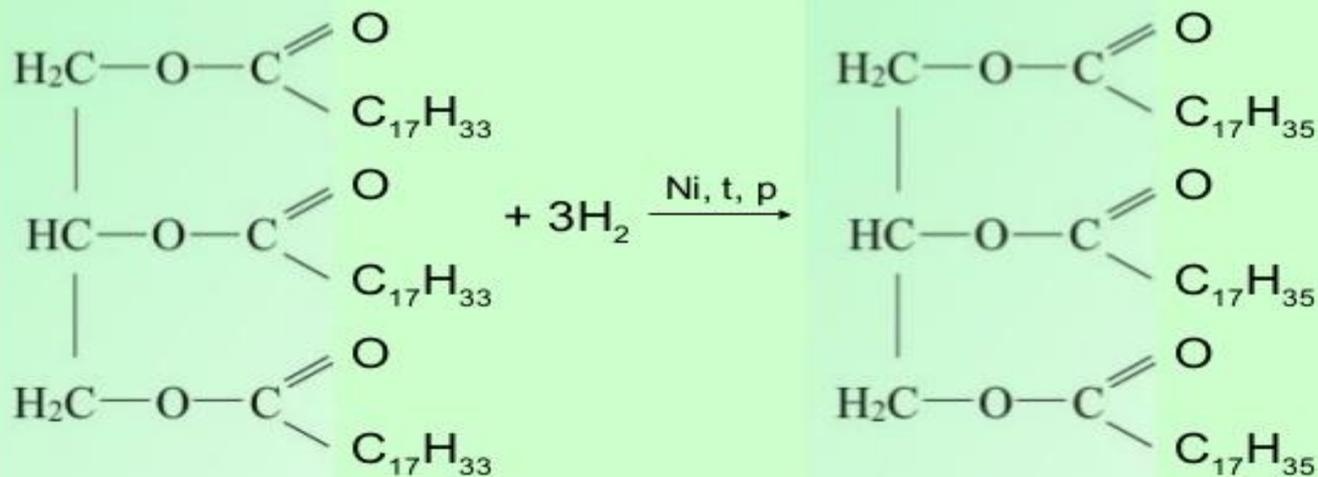
Трипальмитоилглицерин:



Полное гидрирование жиров

Свойства жиров

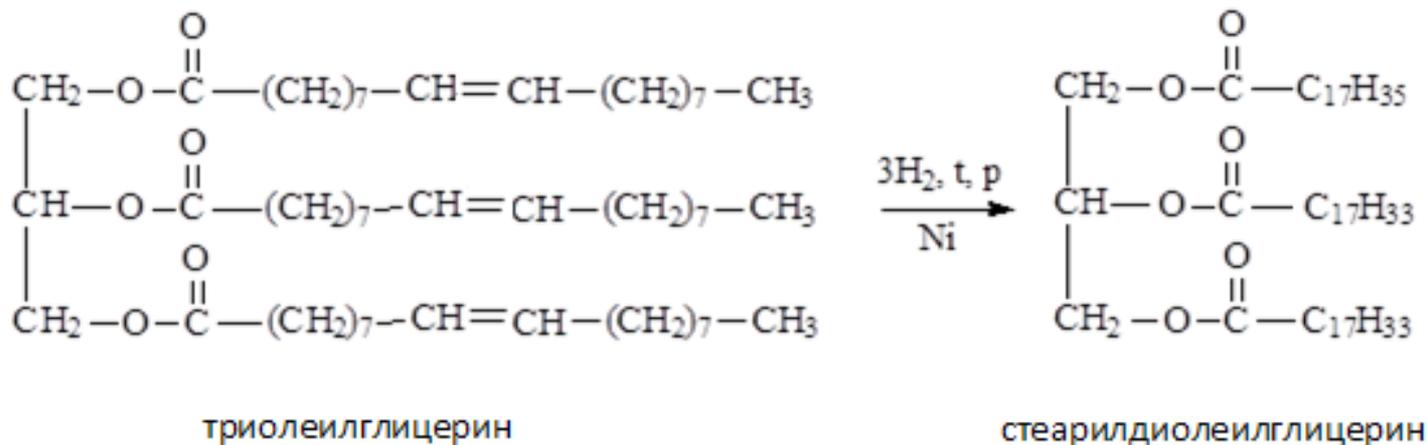
Гидрирование жидких жиров



Жидкий жир (триолеат)

Твердый жир (тристеарат)

Продукт частичной гидрогенизации



Недостатки гидрогенизации:

- Наличие остаточных количеств катализатора - Согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 и ФЗ №90 «Технический регламент на масложировую продукцию» **содержание никеля в саломасе должно быть не более 0,7 мг/кг.**
- Высокое содержание транс-кислот и **продуктов изомеризации.**

Природные транс-кислоты

Транс-изомеры жирных кислот могут быть природными и созданными искусственно.

Природные транс-жиры образуются в результате жизнедеятельности бактерий многокамерного желудка жвачных животных и сохраняются в мясных и молочных продуктах в количестве 5-8 % . Основной транс-изомер молочного и говяжьего жира — вакценовая кислота — может превращаться в организме человека в руменовую.

Вакценовая кислота (11-трансоктадеценовая кислота),
руменовой кислоты (9-цис11-транс-октадекадиеновая).

Искусственные трансизомеры образуются при переводе жидких масел в твёрдое состояние под действием азотистой кислоты (элаидиновая проба). Реакция не имеет ничего общего с гидрогенизацией.

Связь транс-жиров с болезнями человека

Существуют данные:

- об увеличении **риска сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ)** - развития атеросклероза и сопутствующих заболеваний сердца и сосудов - от потребления трансизомеров жирных кислот,
- связи транс-жиров с **раком**,
- **диабетом** (снижение чувствительности клеток поджелудочной железы к инсулину - диабет 2-го типа),
- **болезнями печени**,
- **депрессиями** и
- **болезнью Альцгеймера**.

Исследования последних лет подтвердили положительную корреляцию потребления трансизомеров жирных кислот с концентрацией ЛПНП и риском ишемической болезни коронарных сосудов сердца. Всемирная организация здравоохранения и мировые эксперты рекомендуют населению уменьшить потребление трансжиров.

!!!!!!!

В маслах семян некоторых растений, таких как горькая тыква, катальпа, вишня, гранат, календула, содержатся диконъюгированные триеновые жирные кислоты (2 двойные связи сопряженные, третья изолированная), **обладающие сильными цитотоксическими свойствами**.

Негативные последствия употребления в пищу транс-жиров:

- **Ухудшение качества молока у кормящих матерей**, при этом трансжиры передаются с молоком матери при кормлении ребенка.
- **Рождение детей с патологически малым весом.**
- **Увеличение риска развития диабета.**
- **Нарушение работы простагландинов**, что негативно влияет на **состояние суставов и соединительной ткани.**
- **Нарушение работы фермента цитохром-оксидазы**, играющего ключевую роль в обезвреживании химических веществ и канцерогенов.
- **Ослабление иммунитета.**
- **Снижение уровня мужского полового гормона тестостерона и ухудшение качества спермы.**
- **Нарушение клеточного метаболизма.** Чревато такими заболеваниями, как атеросклероз, артериальная гипертензия, ишемическая болезнь сердца, рак, ожирение и ухудшение зрения.
- **Снижение способности организма к противостоянию стрессам**, увеличение риска возникновения депрессии.

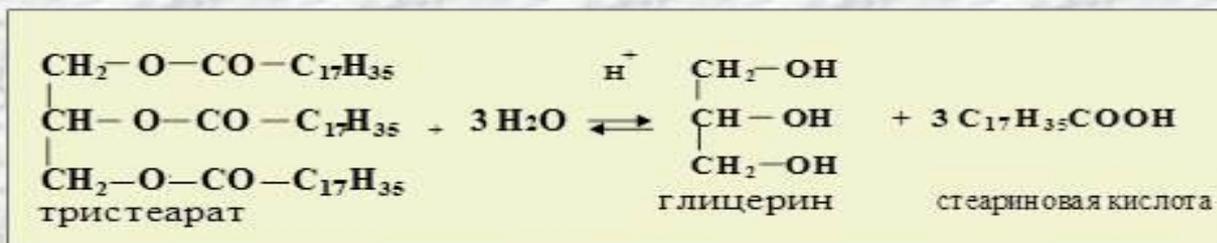
Некоторые штрихи к “портрету” жиров

- ✓ Некоторые жирные кислоты наш организм даже синтезировать разучился, настолько привык получать их с пищей. Эти кислоты называются незаменимыми. К ним относятся **линолевая, линоленовая и арахидоновая кислоты** (арахидоновую кислоту из этого списка, строго говоря, можно исключить, так как она может быть синтезирована из линолевой кислоты).
- ✓ Церамиды входят в состав клеточных мембран и, кроме того, служат переносчиками сигналов. Голова церамида состоит из спирта сфингозина, а единственный хвост - из жирной кислоты.
- ✓ Производство жиров во всем мире исчисляется **десятками миллионов тонн в год:**
 - **Животных жиров** в настоящее время производится более **20 млн. т в год**, из которых основная масса приходится на говяжий и бараний жир (около 8,5 млн. т), свиной жир (7 млн. т), сливочное масло (6,5 млн. т).
 - **Рыбьего жира** производится более 1 млн. т. Значительно больше производится растительных масел.

Гидролиз жиров в организме человека

Гидролиз жиров

В организме под действием ферментов в желудке (кислотная среда) и в кишечнике (щелочная среда), жиры разлагаются на глицерин и жирные кислоты:



Гидролиз жиров идет в процессе их переваривания. Он начинает идти уже в желудке **под действием содержащейся в слюне фермента липазы** (от греч. lipos – жир). Особенно много липазы в слюне маленьких детей (это было обнаружено только в 1984).

Затем **в действие вступает липаза, вырабатываемая поджелудочной железой**. Из желудка жир периодически выбрасывается в тонкий кишечник. Этот процесс регулируется продуктами гидролиза – моноглицеридами и жирными кислотами, которые из кишечника «сигнализируют» желудку, что пора пропустить очередную порцию жира или же, наоборот, замедлить этот процесс. Длительное чувство сытости («полного желудка») после жирной пищи как раз и связано с замедленным переходом жиров из желудка в кишечник.

Производство олифы. 1

фы (от греч. αλειφα — мазь, масло) — плёнкообразующие вещества (прозрачные жидкости от жёлтого до вишнёвого цвета) на основе растительных масел, подвергнутых термической обработке, либо алкидных смол. Олифы хорошо смачивают дерево и металл. Применяются для защитных покрытий, пропиток, основы для красок, масляных красок, шпатлёвок и пр.

Растительные масла, содержащие полиненасыщенные кислоты (в частности линолевую и линоленовую), оставаясь на воздухе, под влиянием кислорода, света и теплоты, густеют, а в тонком слое «высыхают» (полимеризуются), превращаясь в полутвёрдую массу .

Чем больше глицеридов непредельных жирных кислот в масле и выше его йодное число, тем большей способностью высыхания обладает масло. Наибольшим содержанием глицеридов линоленовой и линолевой кислот отличаются масла: льняное — с содержанием их до 80 % (йодное число 175–204) и конопляное — с содержанием до 70 % (йодное число 145–167).

Другие масла, как подсолнечное, маковое, ореховое, содержащие от 30 до 50 % глицеридов линоленовой кислоты, высыхают слабее и медленнее. Растительные масла: сурепное, оливковое (йодное число 75–94) и др., содержащие только следы линоленовой кислоты, лишены способности высыхания (однако оливковое масло загустевает). **Касторовое масло не высыхает и не загустевает.** Йодное число масла по мере высыхания уменьшается.

Производство олифы. 2

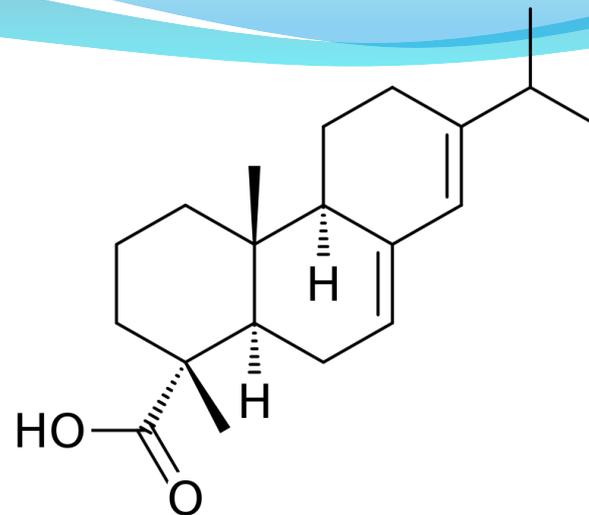
Масло подвергают термообработке с добавлением в его состав соединений металлов (сиккативы). В качестве сиккативов используются соединения металлов, таких как кобальт, свинец, марганец, железо, цирконий, литий, стронций. Процентное содержание сиккативов в олифе незначительно. Их наличие ускоряет окисление масла за счёт того, что **сиккатив активно поглощает кислород воздуха**, который и идёт на окисление.

При нагревании в масле разлагаются вещества, замедляющие отверждение, а соли металлов обеспечивают более быстрое окисление. Таким образом получают олифы — составы, которые в течение 6-36 часов (в зависимости от состава, технологии приготовления и применённых добавок) после нанесения на поверхность превращаются в твёрдую, эластичную плёнку. Большинство современных олиф имеет время высыхания порядка суток.

Производятся олифы:

- *Натуральная олифа ;*
- *Олифа «Оксоль»;*
- *Комбинированные олифы;*
- *Алкидные олифы;*
- *Композиционные (синтетические) олифы;*

Понятия: - сиккативы
- резинаты
- нефтяные кислоты
- смоляные кислоты



Структура **абиетиновой кислоты** —
основного компонента канифоли

Сиккативы – соли нефтяных кислот или соли смоляных кислот (*резинаты*). Резинаты получают обменным разложением щелочных солей смоляных кислот (получаемых из канифоли) с растворами солей тяжелых металлов либо нагреванием окислов тяжелых металлов со смоляными кислотами, либо сплавлением окислов металлов (кальция, цинка, свинца, кобальта, марганца и др.) с канифолью.

Натуральная олифа

Натуральная олифа должна соответствовать требованиям [ГОСТ 7931-76](#), т.е. практически полностью должна состоять из подвергнутого переработке натурального растительного масла, без содержания химических растворителей. В составе допускается **только льняное или конопляное масло, без подсолнечного.** Оставшуюся долю до **3%** занимает масляный сиккатив на основе свинца, марганца или кобальта.

Масло в процессе производства проходит длительную (до **12 часов**) термообработку ([томление](#)) при температуре около **300 °С**, с продувкой **воздухом или без таковой.**

Олифа, полученная термообработкой **без продувки**, называется **полимеризованной (базовая, стандартная олифа)**, а с **продувкой — окисленной, или оксидированной.**

- Натуральная олифа имеет вид **прозрачной маслянистой жидкости светлого или темного оттенка** в зависимости от сорта со слабым сладковатым запахом соответствующего масла. Наиболее прозрачной является льняная олифа высшего сорта - она должна быть в восемь раз прозрачнее натуральной конопляной олифы по йодометрической шкале.
- Время высыхания натуральной олифы не должно превышать 24 часа при температуре 20-22 градуса (выше нуля).

Олифа «Оксоль»

Олифа «Оксоль» должна соответствовать требованиям ГОСТ 190-78.

Оксоль изготавливается **из натуральных растительных масел, льняного и конопляного (сорт П) либо из подсолнечного, или соевого, или сафлорового, или кукурузного, или виноградного, или рыжикового, или их смесей с возможностью частичной замены (до 40%) их нефтеполимерными смолами**, а также сиккативов.

Сиккативы в олифе «Оксоль» используются **нафтенатные, масляные плавлены, жирнокислотные**, а также **на основе металлов марганца, свинца, кобальта** или их смеси.

- **Содержание нелетучего масла и смол в оксоли должно составлять 55 %**, в качестве растворителя может быть использован уайт-спирит, живичный скипидар, нефрас. На растворители обычно приходится 40 %, оставшиеся 5 % — сиккатив.
- **Оксоль существенно дешевле натуральной олифы**, по внешнему виду и свойствам отличается от неё незначительно. Более качественной считается оксоль, изготовленная на основе льняного масла — её покрытие сочетает твёрдость, эластичность, водостойкость и максимальную среди видов олифы долговечность.

Комбинированные олифы

Комбинированные олифы отличаются от оксоли только соотношением количества ингредиентов: **в них содержится около 30 % растворителя (уайт-спирита)** и порядка 700 кг окисленного масла.

Алкидные олифы

Алкидные олифы **производятся из алкидных смол, разведённых растворителями и модифицированных маслами.**

Также, как в масляные олифы, в алкидные добавляется **сиккатив**. По типу смолы **алкидные олифы подразделяются на глифталевые, пентафталевые и ксифталевые**. Алкидные олифы выпускаются в виде растворов в уайт-спирите.

Алкидные олифы экономичнее масляных — на приготовление тонны олифы уходит порядка 300 кг растительного масла

Лакофарбові складові - алкідні смоли

АЛКІДНІ СМОЛИ (А.с.), продукти взаємодії багатоосновних карбонових к-т, багатоатомних спиртів (поліолів) і одноосновних вищих жирних к-т.

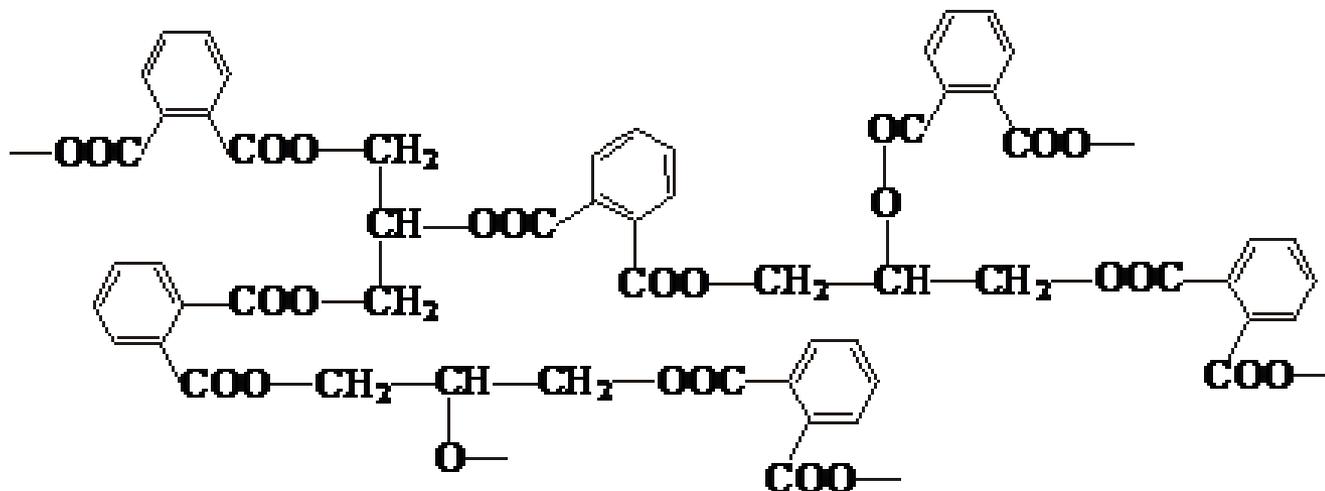
Багатоосновні к-ти використовують для синтезу А. с. зазвичай у вигляді ангідридів, вищі жирні к-ти - у вигляді індивідуальних сполук чи в складі рослинних масел (повних складних естерів цих к-т і гліцерина –тригліцеридів).

Найбільш поширені А. с. отримують з фталевого ангідриду і гліцерину (гліфталеві смоли), пентаеритриту (пентафталеві смоли) або триметилпропану, що називається також етриолом (етрифталеві смоли).

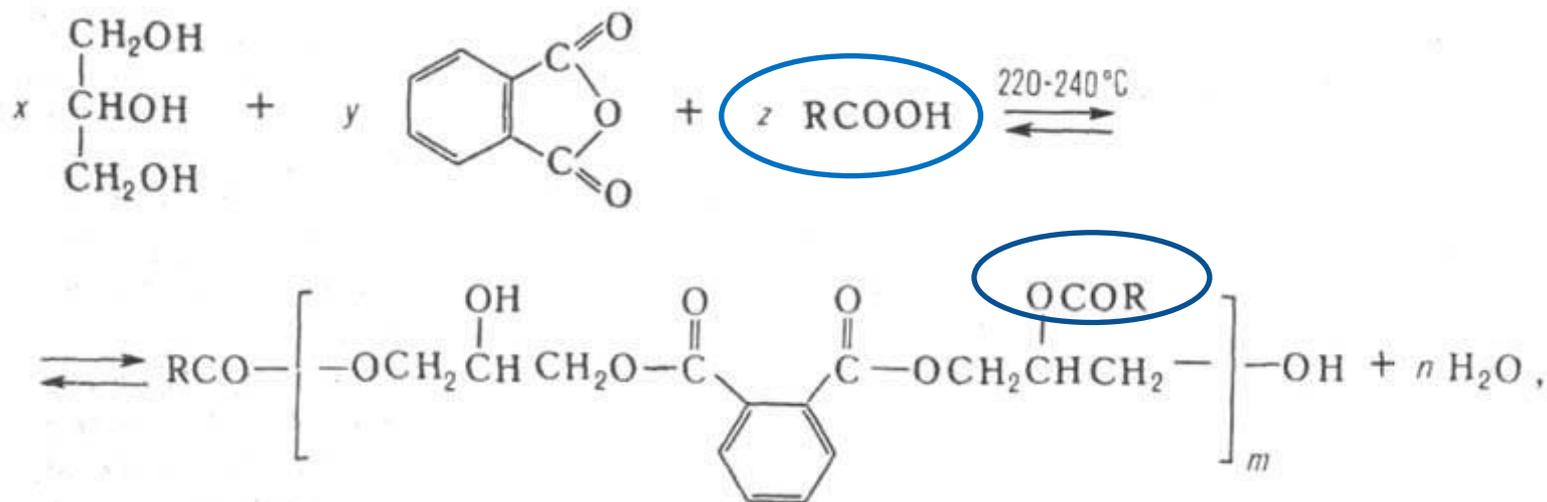
А. с., до складу яких входять залишки к-т висихаючих або напіввисихаючих масел (напр., льняного, тунгового, соняшникового), називаються **висихаючими**; А. с., що містять залишки к-т **невисихаючих** масел (напр., касторового), відносять до невисихаючих. За кількістю залишків к-т (жирності) А. с. підрозділяють на надхуді (< 35%), худі (35-45%), середні (46-55%), жирні (56-70%) і дуже жирні (> 70%).

Гліфталева смола

Гліфталева смола не модифікована:



Гліфталева смола модифікована:



Композиционные (синтетические) олифы

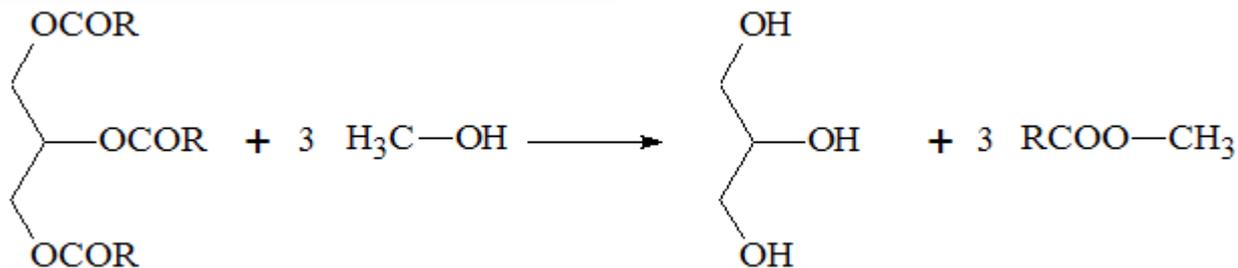
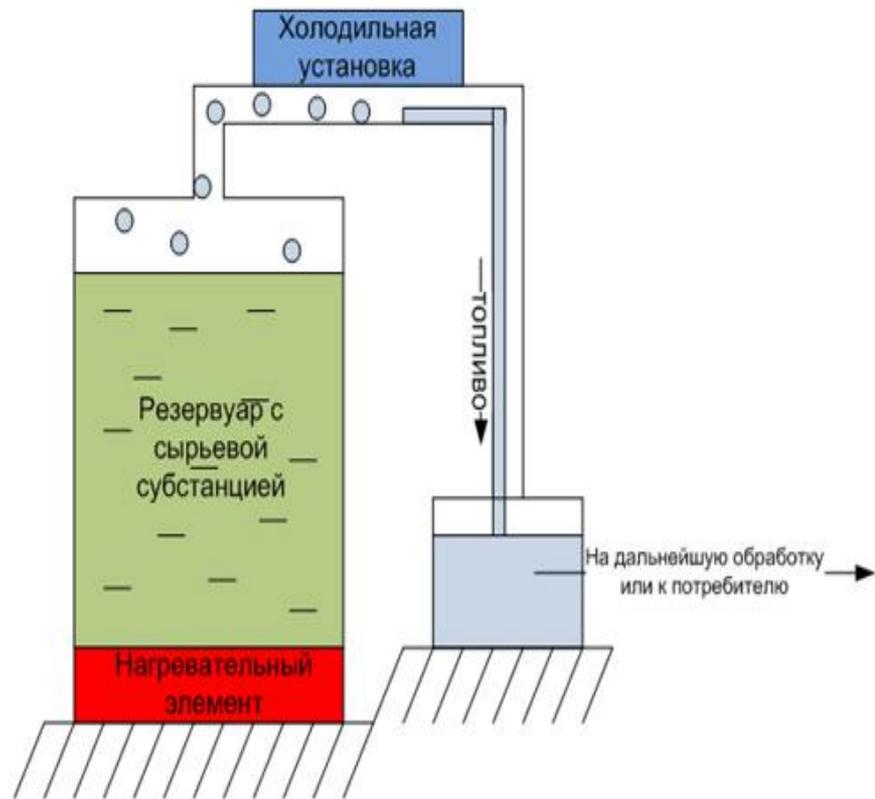
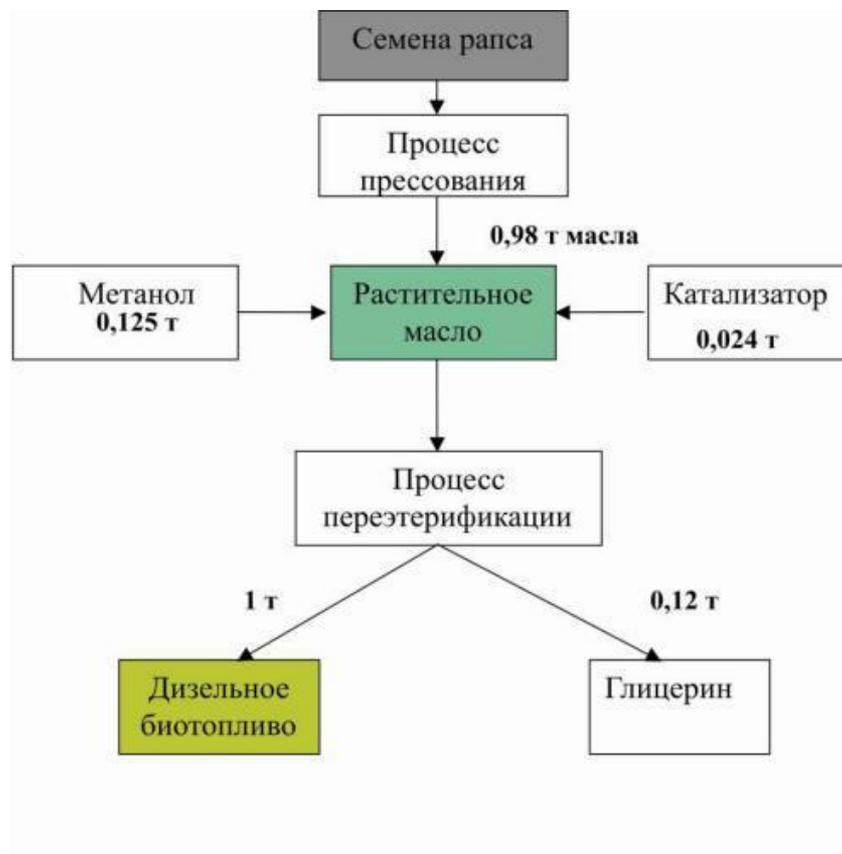
Самый дешёвый вид олифы — композиционная. Это олифа, основными компонентами которой являются не натуральные масла и смолы, а их синтетические заменители, главным образом — продукты нефтепереработки.

Состав композиционных олиф может варьироваться, на них не существует ГОСТа, они производятся по техническим условиям (ТУ). Композиционные олифы по виду могут заметно отличаться от натуральной олифы или оксоли — их цвет может быть более светлым, с красноватым оттенком, они могут быть прозрачными.

Они имеют резкий запах, часто — большое время высыхания. Композиционные олифы, как правило, **токсичны**, причём не только в период высыхания — **поверхность, покрытая композиционной олифой, может продолжать пахнуть и выделять вредные вещества в течение нескольких лет после нанесения покрытия**.

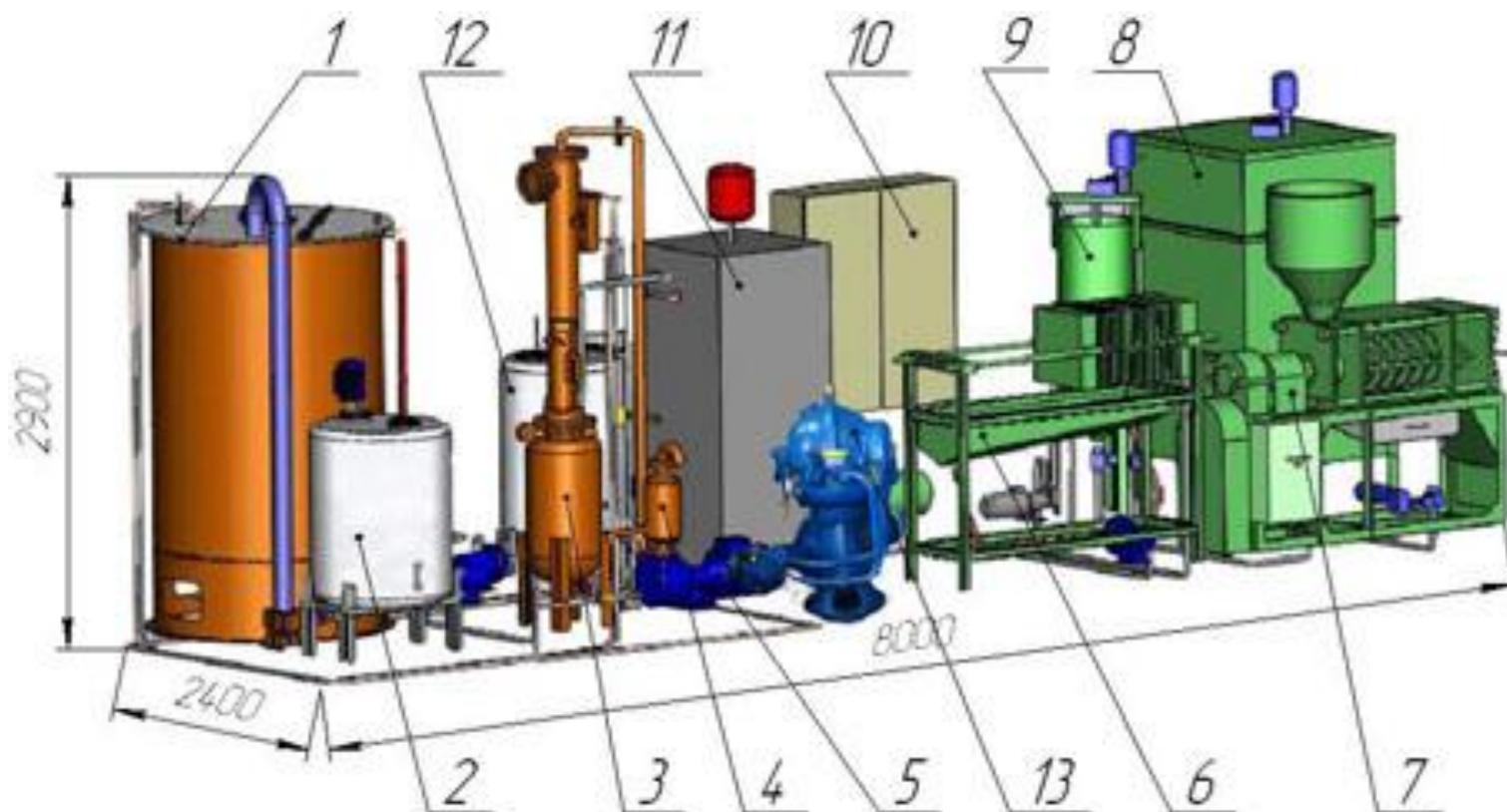
Применяются для наружных работах, а также в нежилых помещениях с хорошей вентиляцией.

Производство биодизеля. 1. Щелочной процесс



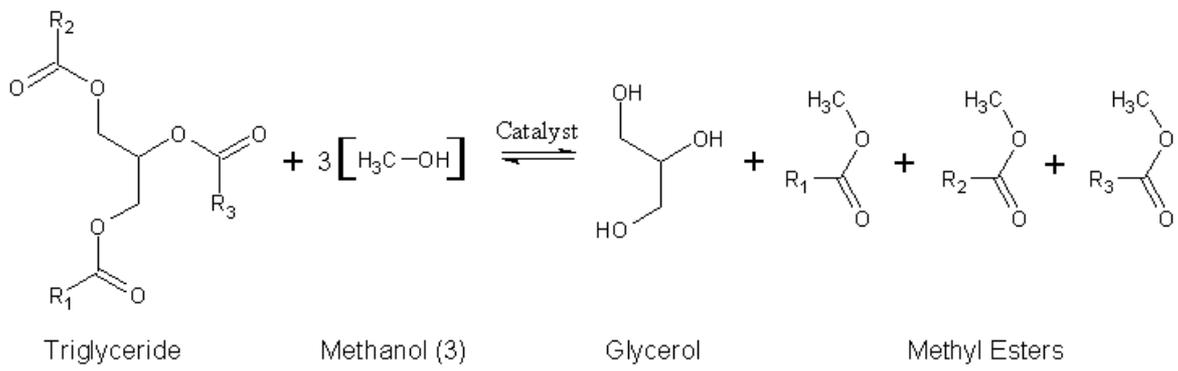
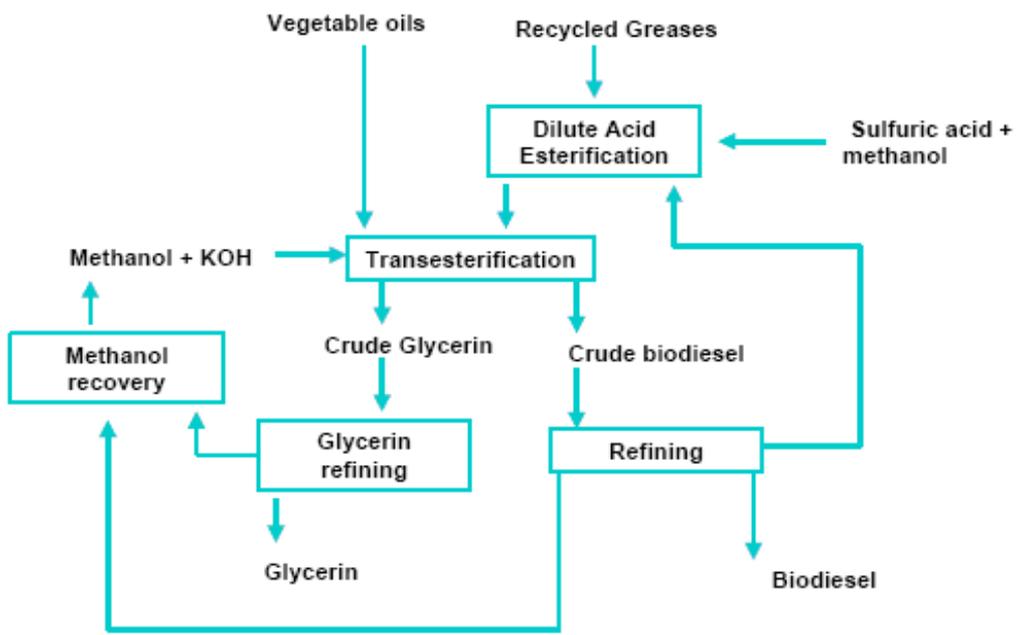
Общая схема оборудования мини-завода МЗДП-1 для производства дизельного биотоплива

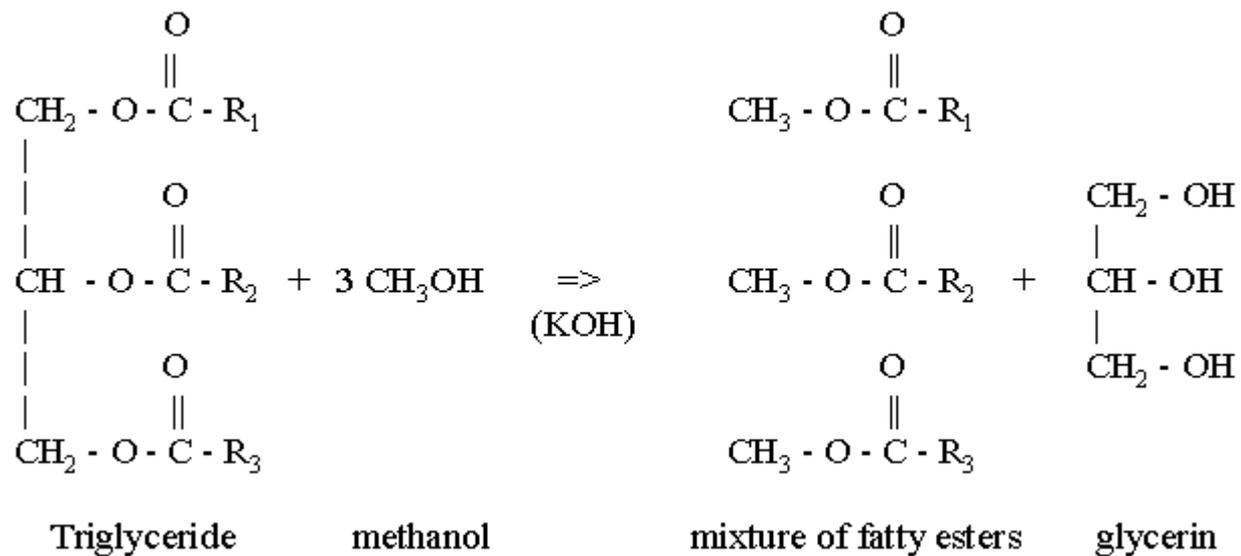
1 - реактор; 2 - вместимость для смеси метанола и КОН; 3 - аппарат ректификации; 4 - адсорбер; 5 - вакуум-насос; 6 - фильтр-пресс; 7 - пресс; 8 - вместимость для накопления масла; 9 - отстойник; 10 - шкаф управления; 11 - водонагреватель; 12 - вместимость для воды; 13-сепаратор



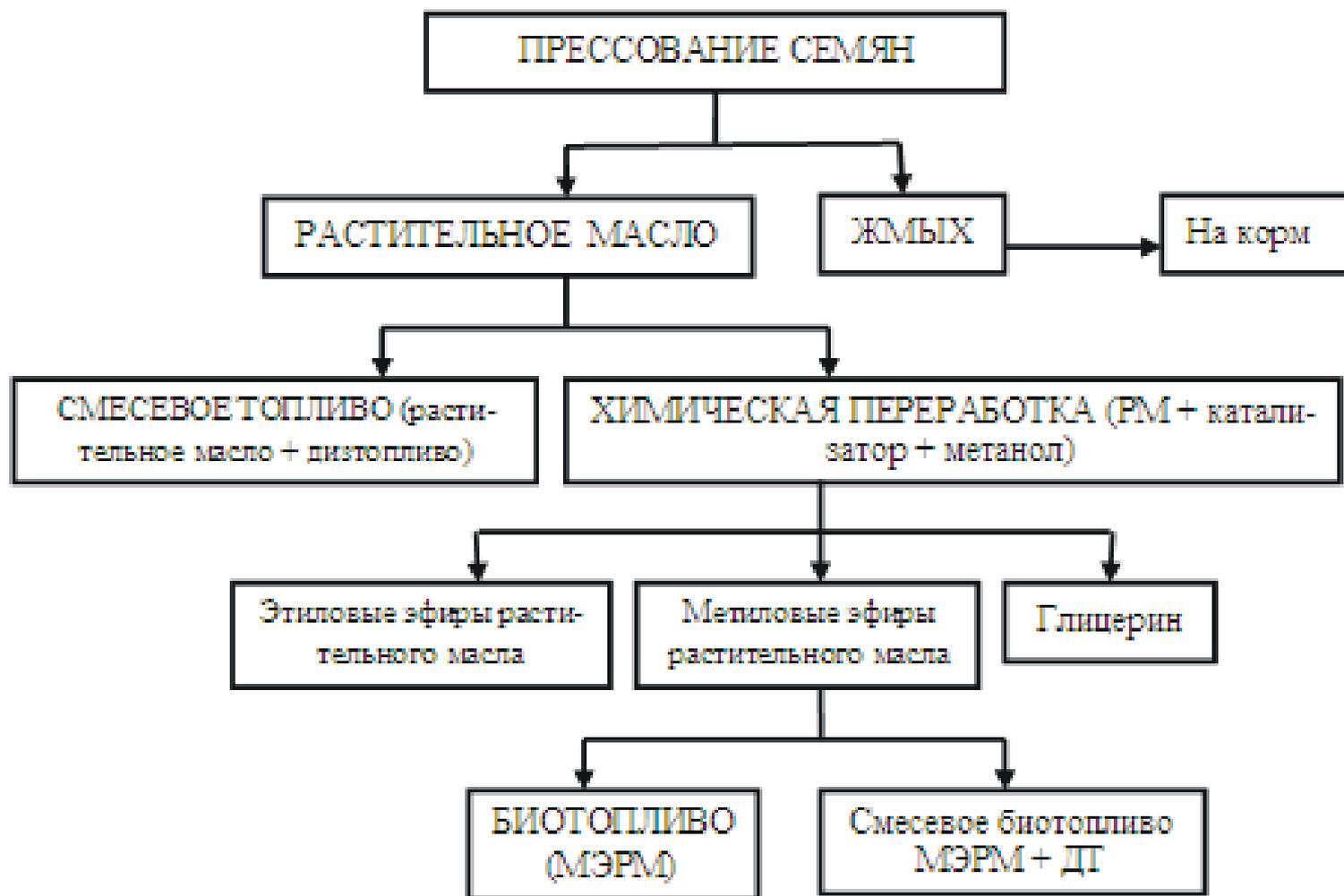
Производство биодизеля. 2 (сернокислотный процесс)

Basic Technology





Производство биодизеля. 2



Технология производства

Механизм получения биодизеля заключается в проведении **реакции этерификации** – взаимодействия жирных кислот с метиловым спиртом в присутствии катализатора (щелочного или кислотного).

- **Соотношение растительного масла и метанола** составляет приблизительно **9:1**.
- **Реакция** начинается медленно и в зависимости от перемешивания **занимает всего 3–6 минут**. Чтобы получить хороший выход биодизеля ее необходимо провести дважды. Затем все это декантируется: глицерин – на дне, и верхняя фракция – эфир – передается на вторую стадию реакции. Снова простое смешивание с метанолом и катализатором в течение нескольких минут завершит процесс этерификации, и второй статический декантер разделит фракции глицерина и эфира.
- **Реакция идет при любой температуре, т. е. диапазон от 20 оС до 90 оС** является приемлемым. Рекомендуется температуру **55 оС** для повышенной безопасности процесса, так как **метанол закипает при 65 оС**.
- **Из одной тонны растительного масла и 11 кг спирта** (в присутствии **12 кг катализатора**) получается приблизительно **970 кг (1100 л)** биодизеля и **153 кг** первичного глицерина.

*Объем производства растительного масла
с 1 га некоторых сельхозкультур*

Сырье	Литров масла с 1 га
Соя	446
Лен	478
Кунжут	696
Подсолнечник	952
Арахис	1 059
Рапс	1 190
Олива	1 212
Пальмовое масло	5 950

Характеристика сырья

Оптимальным сырьем для производства биодизеля служит рапс. **Процент выхода дизельного топлива** из 1 т рапсового масла – **96%**.

По удельному весу **в мировом производстве** масличных культур рапс занимает **третье место** после сои и хлопка, опередив подсолнечник.

Различают **рапс двух сортов – озимый и яровой** с несколькими различными показателями урожайности и масличности.

Урожайность маслосемян сортов **озимого рапса** может достигать **60 ц с га**, а яровых сортов (кольза) – 45 ц с га.

Среднее содержание масла в семенах – 40–50%.

Рапс является отличной культурой для севооборота с пшеницей. Он хорошо структурирует почву, в результате повышение урожайности зерновых, посеянных после рапса, составляет до 10–15 ц с га.

Пример качественных показателей выработанного биотоплива

№ п/п	Показатели	Значение
1.	Кинематическая вязкость за температуры 40С°, мм ² /с	3,50-4,75
2.	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	165-175
3.	Плотность за температуры 20С°, кг/м ³	875-885
4.	Цетановое число	52-54
5.	Кислотное число, мгКОН/г	0,10-0,13
6.	Коксование %	0,15-0,25
7.	Содержание <u>метанола, луга, воды, серы и механических примесей</u>	отсутствующие
8.	Соответствие стандарта EN 14214	отвечает

Пластичные смазки

По физической структуре **пластичные смазки** представляют собой дисперсионные (коллоидные) микронеоднородные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Дисперсионной средой служат жидкие вещества, обладающие хорошими смазочными и антикоррозионными свойствами, **дисперсной фазой - твердые вещества**, основным назначением которых является поддержание стабильности системы и ограничение подвижности дисперсионной среды - ее загущение.

Вещество, образующее дисперсную фазу, называют загустителем. Действие загустителя основано на том, что он создает в объеме смазки структурный каркас, во внутренних ячейках которого жидкость удерживается силами взаимодействия между молекулами дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Пластичные смазки и их работоспособность

В наибольшей степени пластичные смазки используются в следующих областях - подшипники скольжения и качения, шарниры, зубчатые, винтовые и цепные передачи машин и механизмов, многожильные тросы.

Большинство современных смазок одновременно обладают свойствами, допускающими их использование и по другим назначениям, например антифрикционные пластичные смазки в некоторых случаях можно использовать как консервационные или уплотнительные.

Преимущество пластичных смазок по сравнению с маслами:

более длительный срок службы в механизмах и узлах, что позволяет существенно снизить конструкционные расходы.

Пластичные смазки имеют разную консистенцию и классифицируются по типу загустителя и по области применения.

Наиболее распространены мыльные пластичные смазки, загущенные кальциевыми, литиевыми, натриевыми мылами высших жирных кислот.

- **солидолы** (гидратированные кальциевые) - смазки работоспособны до 60-80 °С
- **натриевые смазки** – работоспособны до 110 °С
- **литиевые и комплексные кальциевые смазки** - работоспособны до 120-140 °С

Эмульгаторы

торы (от лат. *emulgeo* — «дою, выдаиваю») — вещества, обеспечивающие создание эмульсий из несмешивающихся жидкостей.

Действие эмульгаторов основано на способности поверхностно-активных веществ (ПАВ) снижать энергию, необходимую для создания свободной поверхности раздела фаз.

Концентрируясь на поверхности раздела смешивающихся фаз, ПАВ снижают межфазное поверхностное натяжение и обеспечивают длительную стабильность композиции.

В пищевой промышленности наиболее распространёнными являются:

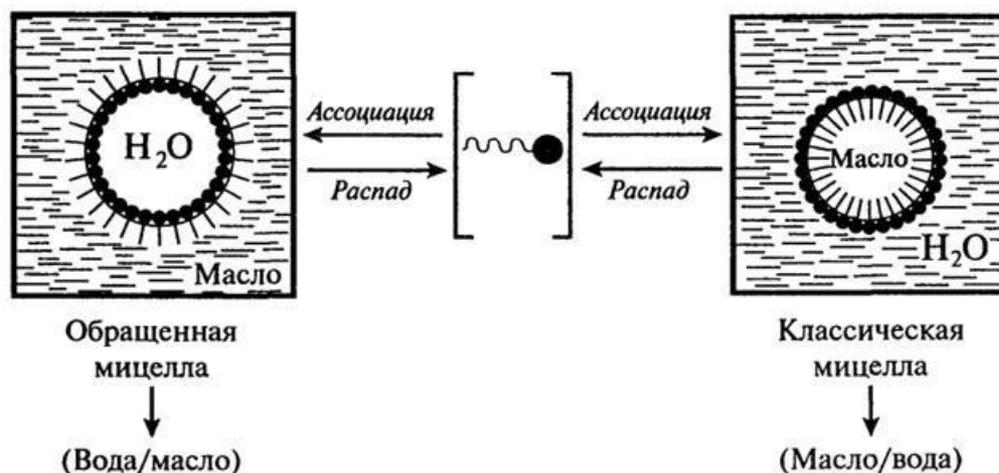
- моно- и диглицериды жирных кислот (Е471),
- эфиры глицерина, жирных и органических кислот (Е472),
- лецитины, фосфатиды (Е322), аммонийные соли фосфатидиловой кислоты (Е442),
- полисорбаты и производные (Е432...Е436), эфиры сорбитана, спэны (Е491...Е496),
- эфиры полиглицерина и взаимоэтерифицированных рициноловых кислот (Е473).

В косметике для стабилизации применяют эмульгаторы:

- поверхностно-активные вещества (катионные, анионные, амфотерные, неионогенные),
- гидроколлоиды растительного и животного происхождения (агар, пектин, желатин, хитозан, ланолин, холестерин, лецитин),
- синтетические и полусинтетические полимеры (карбопол, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и др.).

Схема образования мицелл

В зависимости от особенностей строения молекулы эмульгатора, которые будут проявляться в соотношении между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными свойствами неполярной части молекулы ПАВ, могут образовываться как классические мицеллы в воде, так и обращенные мицеллы в неполярных растворителях (маслах и жирах):



Склонность к формированию ассоциатов мицеллярного типа, равно как и другие проявления поверхностно-активных свойств, зависят от химического строения молекул ПАВ и, прежде всего, от соотношения размеров полярной и неполярной частей молекулы, которое выражается в **показателе гидрофильнолипофильного баланса (ГЛБ)**. **Чем выше гидрофильность, тем больше величина ГЛБ**; при этом, в общем случае, тем ярче проявляется способность молекул ПАВ к образованию классических мицелл и стабилизации **прямых эмульсий (масло/вода)** и наоборот, **чем ниже гидрофильность и, следовательно, меньше значение ГЛБ**, тем выше способность к ассоциации в виде обращенных мицелл и стабилизации **обратных эмульсий (вода/масло)**.

Классификация эмульгаторов

Классификационный признак подклассы	Основные
<u>Заряд поверхностно-активной части</u> <ul style="list-style-type: none">- отрицательный- положительный- нейтральный- положительный или отрицательный (в зависимости от рН) и отрицательный, и отрицательный (оба)	Анионные Катионные Неионогенные
<u>Гидрофильно-липофильный баланс</u> 4-6	Эмульгаторы вода/масло
7-9	Смачивающие агенты
8-18	Эмульгаторы масло/вода

Классификация эмульгаторов (продолжение)

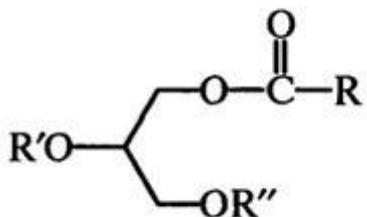
Классификационный признак	Основные подклассы
Растворимость - в воде - в масле	Водорастворимые (гидрофильные, липофобные) Маслорастворимые (липофильные, гидрофобные)
Функциональные группы — COOH — OH — COOR ● и т.д. ●	Кислоты Спирты Эфиры

Некоторые характеристики пищевых эмульгаторов

Эмульгаторы	Код	ГЛБ	Растворимость		Мицелло- образование
			в масле	в воде	
Лецитин	E322	3-4	Р	Д	Обратные мицеллы
Модифицированный лецитин		7-12	Р	Д	Мицеллы
Моно- и диглицериды	E471	3-4	Р	Д	Обратные мицеллы
Ацетилированные моноглицериды	E472a	2-3	Р	Н	Тоже
Лактилированные эфиры моно- и диглицеридов	E472b	3-4	Р	Н	— " —
Эфиры диацетилвинной кислоты с моно- и диглицеридами	E472e	8-10	Р	Д	Мицеллы
Эфиры сахарозы	E473	3-16	Д	Д	Мицеллы, обратные мицеллы
Стеариллактат натрия	E481	10-12	Р	Д	Мицеллы
Стеариллактат кальция	E482	5-6	Р	Д	Обратные мицеллы
Сорбитан моностеарат	E491	3-6	Р	Д	Тоже
Полисорбат 60	E435	14-15	Р	Р	Мицеллы
Полисорбат 65	E436	10-11	Р	д	Тоже
Полисорбат 80	E433	14-15	Р	Р	— " —

Примечания: Р — растворимо, Д — диспергируемо, Н — нерастворимо.

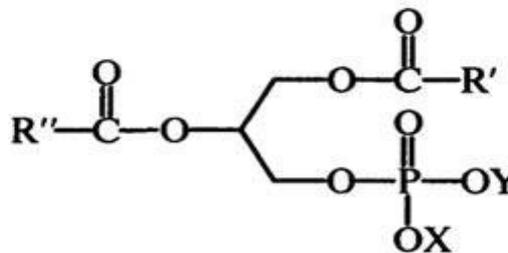
Моно-, диацилглицерины и их производные (E471, E472a—g).



моноацилглицерины (глицериды) и их производные:
 $R', R'' = H;$

диацилглицерины (диглицериды) и их производные:

$R' = C(=O)-R''', R'' = H;$ или $R' = H; R'' = C(=O)-R'''$



$X = H;$

$Y:$

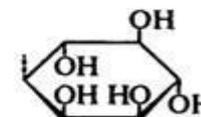
H

$CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$
 $CH_2CH_2N^+H_3$
 $CH_2CH(NH_2)COOH$

E 322 — лецитины:

фосфатидные кислоты
 фосфатидилхолины
 фосфатидилэтаноламины (кефалины)
 фосфатидилсерины

фосфатидилинозиты



E 442 — аммониевые фосфатиды:

аммониевая соль фосфатидной кислоты
 аммониевая соль бисфосфатидной кислоты

аммониевая соль семилизобисфосфатидной кислоты

$X = N^+H_4;$

$Y:$

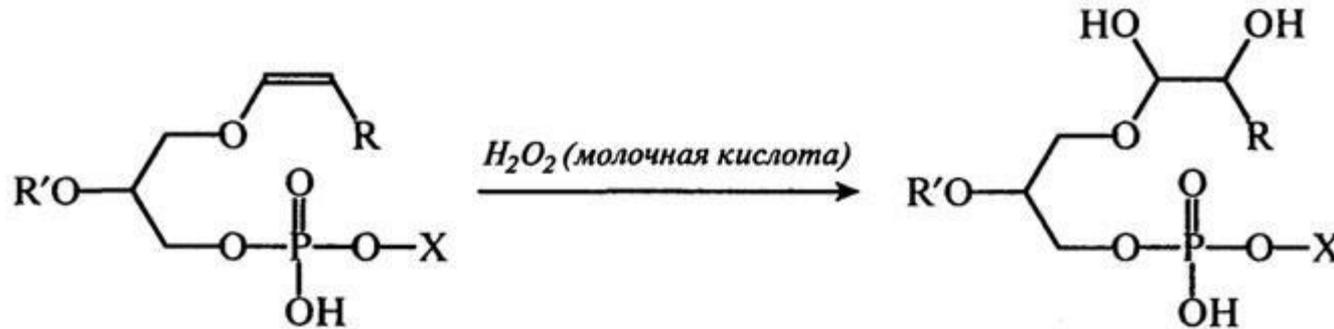
H

остаток
 диацилглицерина
 остаток
 моноацилглицерина

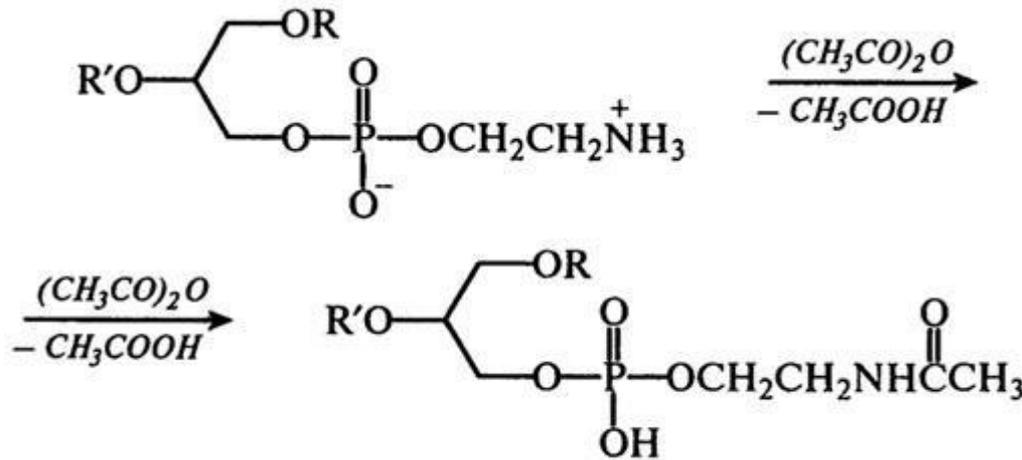
*Пищевые добавки
 фосфолипидной
 природы :*

Производство эмульгаторов для пищевой промышленности и фармацевтики

Химическая модификация фосфолипидов:



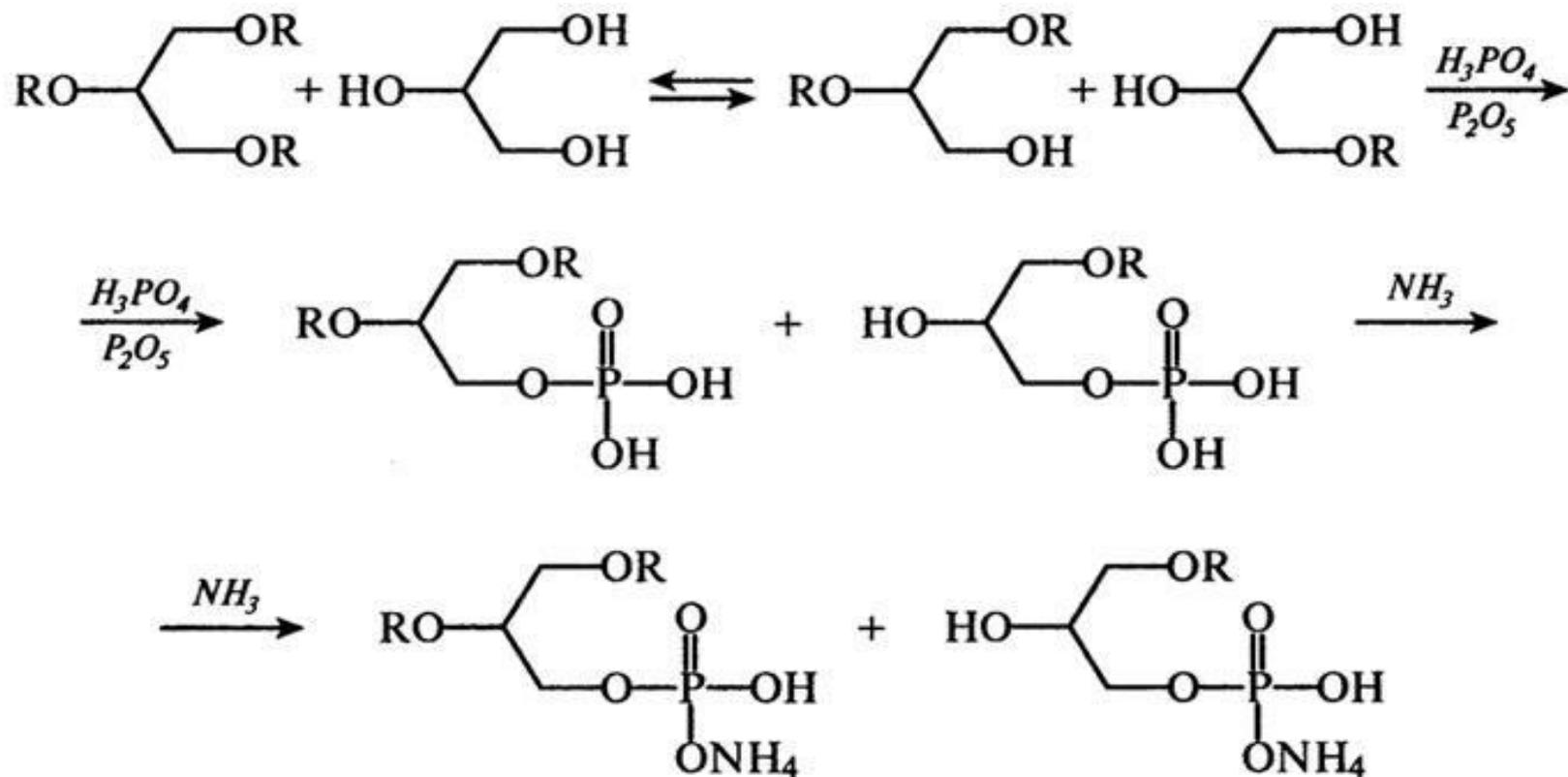
гидроксилированный лецитин



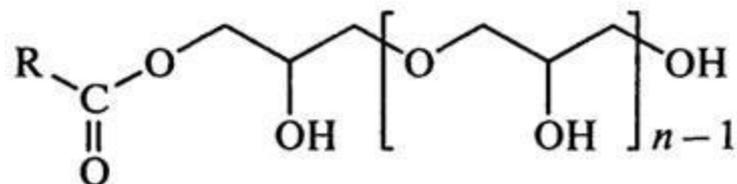
ацетилованный лецитин

где — CH=CH-R — ацил кислоты, содержащий двойную связь; R, R' — ацилы кислот.

Химическая модификация фосфолипидов. 2

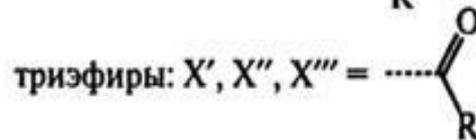
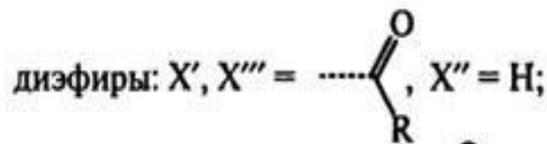
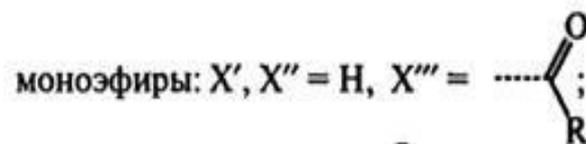
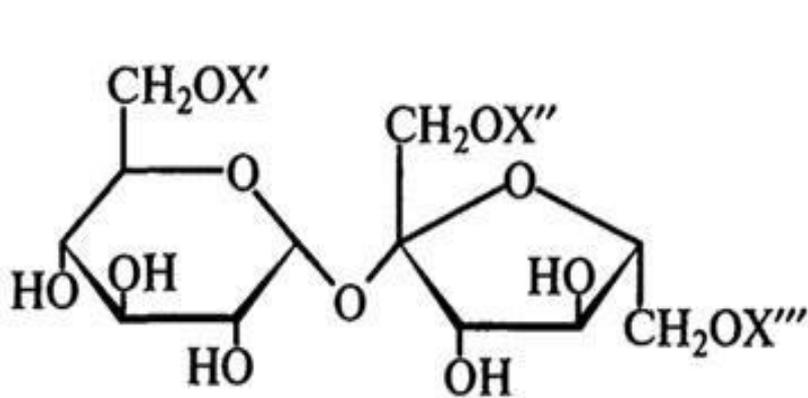


- Полимеризация глицерина:**

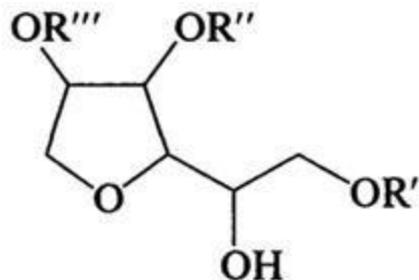


с последующей этерификацией полиглицерина пищевыми жирами или высшими жирными кислотами (пальмитиновой, стеариновой, олеиновой).

- Эфиры сахарозы (E473) представляют собой смесь преимущественно моно-, ди- и триэфиров сахарозы с природными высшими жирными кислотами:**

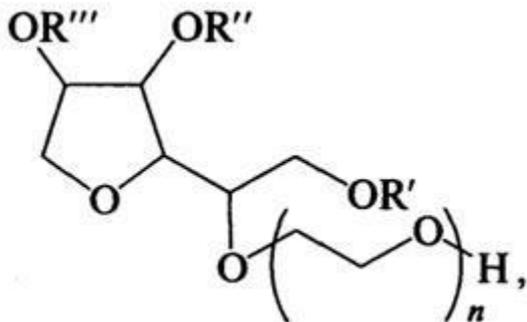


Эфиры сорбитана (E491—E496) — сложные эфиры шестиатомного спирта сорбита в ангидроформе (ангидросорбит) с природными высшими жирными кислотами — лауриновой, пальмитиновой, стеариновой, олеиновой. Сложные эфиры ангидросорбита и жирных кислот имеют название сорбитаны (**спаны или спены**):



где R', R'', R''' — атомы водорода или **ацилы высших жирных кислот**

Эфиры полиоксиэтиленсорбитана (E432—E436) представляют собой оксиэтилированные сорбитаны — эфиры ангидросорбита с жирными кислотами, в молекулах которых свободные OH-группы замещены группами $O-[CH_2-CH_2-O]_n-H$ полностью или частично. В добавках для пищевых продуктов n равно 20. Общая формула полиоксиэтиленсорбитанов сорбитановой части молекулы (Коммерческие препараты имеют название **полисорбаты или твины**) имеет вид:



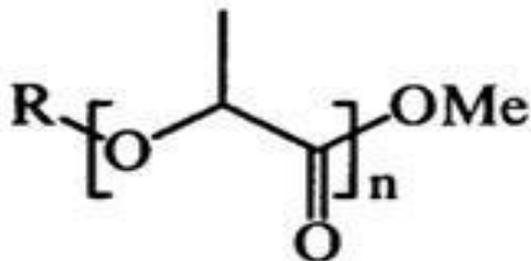
где R', R'', R''' — атомы водорода или **ацилы высших жирных кислот.**

Пищевые сорбитаны

Код	Название	R'	R'' и R'''
E491	Сорбитанмоностеарат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$	H
E492	Сорбитантристеарат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$
E493	Сорбитанмонолаурат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{11}\text{H}_{23} \end{array}$	H
E494	Сорбитанмоноолеат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array}$	H
E495	Сорбитанмонопальмитат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$	H
E496	Сорбитантриолеат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array}$

Эфиры молочной кислоты (лактилаты, E481 и E482) — производные молочной кислоты с высшими жирными кислотами (стеариновой или олеиновой) в виде их натриевых или кальциевых солей.

Общая формула, описывающая структуру основного вещества:



где R — ацил стеариновой или олеиновой кислоты; Me — Na или $1/2$ Ca.

В основе получения этих добавок лежит взаимодействие карбоксильной группы стеариновой кислоты с гидроксильной группой пищевой молочной кислоты с последующей нейтрализацией гидроксидом натрия или кальция свободных карбоксильных групп в молекулах синтезированных эфиров.