УДК 675.044.8 doi: 10.20998/2220-4784.2018.40.12

Є. О. ГОНЧАРОВ, Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, О. А. ЛИТВИНЕНКО

ГЕОМЕТРИЧНА ІЗОМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ

Стаття присвячена дослідженню можливості використання ультрафіолетового випромінювання для зміщення рівноваги цис-транс-ізомеризації, що відбувається при гідруванні жирів в бік утворення цис-ізомерів на стадії виникнення напівгідрованого комплексу (іона карбонія). Доведено, що при абсорбції ненасичених ацилгліцеринів на активному алюмосилікатному каталізаторі при температурі близько 240 °С спостерігається підвищення вмісту транс-ізомерів майже вдвічі щодо вихідного продукту. Обробка реакційної суміші ультрафіолетовим випромінюванням в таких умовах практично повністю блокує утворення нових транс-ізомерів ненасичених ацильних груп, тобто доведена можливість гальмування утворення транс-ізомерів. Зазначений вид обробки може бути використано для створення нової ефективної технології гідрування жирів з одержанням продукту, що містить мінімальну кількість транс-ізомерів або не містить їх зовсім. До того ж, продукти, що будуть одержані за цією технологією будуть суттєво дешевші від тих, що пропонує сучасна технологія (вичерпна гідрогенізація олії + пере етерифікація з не гідрованою олією).

Ключові слова: олія, жири, гідрування, транс-жири, ультрафіолетове випромінювання, цис-транс-ізомеризація.

Е. О. ГОНЧАРОВ, Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, Е. А. ЛИТВИНЕНКО

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Статья посвящена исследованию возможности использования ультрафиолетового излучения для смещения равновесия цис-транс-изомеризации, что происходит при гидрировании жиров в сторону образования цис-изомеров на стадии возникновения полугидрированного комплекса (иона карбония). Доказано, что при абсорбции ненасыщенных ацилглицеринов на активном алюмосиликатном катализаторе при температуре около 240 °С наблюдается повышение содержания транс-изомеров почти вдвое относительно исходного продукта. Обработка реакционной смеси ультрафиолетовым излучением в таких условиях практически полностью блокирует образование новых трансизомеров ненасыщенных ацильных групп, то есть доказана возможность торможения образования транс-изомеров. Указанный вид обработки может быть использован для создания новой эффективной технологии гидрирования жиров с получением продукта, содержащего минимальное количество транс-изомеров или не содержащих их вовсе. К тому же, продукты, полученные по этой технологии, будут существенно дешевле тех, что предлагает современная технология (исчерпывающая гидрогенизация масла + переэтерификация с негидрированным маслом).

Ключевые слова: масло, жиры, гидрирование, транс-жиры, ультрафиолетовое излучение, цис-транс-изомеризация..

Y. O. GONCHAROV, F. F. GLADKIY, O. A. LITVINENKO

GEOMETRICAL ISOMERIZATION OF UNSATURATED ACYLGLYCERINES

The article is devoted to the study of the possibility of using ultraviolet radiation to shift the equilibrium of cis-trans-isomerization, which occurs during the hydrogenation of fats towards the formation of cis-isomers at the stage of the appearance of a semi-hydrated complex (carbonium ion).. It has been shown that when absorbing unsaturated acylglycerols on an active aluminosilicate catalyst at a temperature of about 240 ° C, the content of trans isomers is increased almost twice as much as the initial product. Treatment of the reaction mixture with ultraviolet radiation in such conditions almost completely blocks the formation of new trans isomers of unsaturated acyl groups, that is, the possibility of inhibition of the formation of trans isomers is proved. This type of treatments can be used to create a new effective fat hydrogenation technology to obtain a product containing a minimal amount of trans isomers or does not contain them at all. In addition, products that are produced by this technology will be significantly cheaper than those offered by modern technology (exhaustive hydrogenation of oils + re-esterification with non-hydrogenated oil).

Keywords: oil, fats, hydrogenation, trans fats, ultraviolet radiation, cis-trans-isomerization.

Вступ. Деякий час тому на ринку жирів з'явилися продукти зі зниженим вмістом насичених жирних кислот і транс-ізомерів. Прикладами таких продуктів є: рідкі фритюрні жири, призначені для заміни пластичних фритюрних жирів, які використовуються при смаженні за інтенсивними режимам на підприємствах громадського харчування; зріджені хлібопекарські шортенінги, в котрих функціональні властивості забезпечують емульгатори, призначені для заміни пластифікованих шортенінгів; рецептури жирової основи бруского маргарину з високим вмістом рідкої олії для заміни рецептур з гідрогенізованими оліями; столові спреди зі зниженим вмістом жиру для заміни маргарину [1].

Зниження вмісту транс-ізомерів в олійно-жирових продуктах – загальносвітова тенденція, пов'язана з відкриттям ролі транс-ізомерів у розвитку серцево-судинних та різних хронічних захворювань. Тому Всесвітня організація охорони здоров'я (ФАО/ВООЗ) визначила, що споживання будь-якої кількості промислових транс-ізомерів жирних кислот шкідливо для здоров'я і в 2003 році рекомендувала знизити рівень їх споживання до 1 % від добової калорійності раціону (2–3 г), а в 2009 році – повністю видалити промислові транс-жири з харчових продуктів. На сьогоднішній день існують рекомендації ЄС щодо обмеження транс-ізомерів жирних кислот у харчових продуктах – не більше 2 % від загального вмісту жиру [2, 3].

Основним джерелом надходження промислових транс-жирів в продукти харчування є частково гідрогенізовані рослинні олії, які утворюються в процесі гідрування рослинних олій. Існує безліч можливостей зниження рівня транс-ізомерів жирних кислот, але, як правило, за рахунок підвищеного вмісту насичених жирних кислот. На основі жирів і масел можливе виготовлення продуктів, вільних від транс-ізомерів, однак присутність насичених жирних кислот потрібна для забезпечення необхідного змісту твердих тригліцеридів, від якого залежать функціональні властивості пластичних і рідких продуктів.

© Гончаров Є. О., Гладкий Ф. Ф., Литвиненко О.А., 2018

У деяких випадках можливе зниження вмісту насичених жирних кислот, проте повне виключення їх зі складу неможливе без втрати функціональних властивостей.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями Актуальним питанням є пошук методу модифікації жирів, який дозволив би отримати вільний від транс-ізомерів продукт або такий, що не містить їх у великій кількості, а також являється технологічно простим та економічно вигідним. Незважаючи на проведені дослідження в області цис-транс-ізомерії, на даний момент ще не було проведено подібних експериментів щодо жирів.

У зв'язку з цим було поставлено задачу визначити можливість запобігання цис-транс-ізомеризації в ході гідрування, тобто зробити цей процес енергетично невигідним. Вирішити вказану задачу нами запропоновано шляхом використання енергії ультрафіолетового випромінювання, що, як відомо, більш інтенсивно поглинається транс-ізомерами речовин, які мають подвійні зв'язки.

Механізм фотохімічної ізомеризації можна представити таким чином. При поглинанні світла молекула олефіна переходить в збуджений стан, енергія якого значно вище найвищого бар'єру. Якщо енергія не втрачається тут же на флуоресценцію, то вона може переходити в коливальну і обертальну енергію, і обертання навколо центрального зв'язку може стати таким, що при порушені стану цис- і транс-ізомери будуть перетворюватися один в одного. Оскільки енергія збудженого стану цис-ізомерів вище, то молекула, що обертається, перебуває більш тривалий час в цій формі, ніж в формі, що відповідає порушеній станом транс-молекули. Оскільки збуджена молекула, що обертається, знаходиться більше часу в конфігурації, яка відповідає цис-основному стану, то більша ймовірність, що при втраті енергії вона повернеться в основний цис-стан, а не в транс. Таким чином, в стаціонарному стані будуть переважати цис-молекули.

Слід розглянути і деякі інші точки зору на механізм фотохімічної ізомеризації. Зазвичай цис- і транс-ізомери поглинають світло кілька різної довжини хвилі. Якщо їх опромінюють строго монохроматичним світлом, то ізомер, який поглинає світло, повинен кількісно перетворюватися в ізомер, що не поглинає світло. Навіть якщо випромінювання являє собою ультрафіолетове світло з широким спектром і з приблизно однаковою інтенсивністю в усій області поглинання обох ізомерів, все ж необхідно враховувати той факт, що транс-ізомери поглинають зазвичай сильніше, ніж цис-ізомери. Це призводить до того, що навіть при однаковій ймовірності переходу фотозбудженого стану в цис- і транс-основний стан має мати місце деяке сумарне перетворення транс-форми в цис-форму [4].

Мета та задачі дослідження. Мета дослідження – визначення раціональних умов проведення ізомеризації жирів у присутності каталізатору і ультрафіолетового випромінювання. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

– провести реакції ізомеризації жиру у присутності каталізатору з різними умовами кожного досліду;

– дослідити початковий та ізомеризовані зразки жиру за допомогою хроматографічного аналізу та інфрачервоної спектрометрії;

– визначити раціональні умови проведення процесу ізомеризації жирів у присутності алюмосилікатного каталізатору та ультрафіолетового випромінювання, отримати математичний опис процесу.

Матеріали і методи дослідження. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті:

– олія соняшникова рафінована дезодорована згідно з ДСТУ 4492:2005;

– саломас рафінований дезодорований марки М5 згідно з ДСТУ 4050:2008;

– алюмосилікатний каталізатор (відбільна глина) згідно з СОУ 15.4-37-210:2004

– Глини відбільні жирні та порошки фільтрувальні жирні;

– кварцева лампа; фарфорові стаканчики.

Методика проведення дослідження. Оскільки температура, тривалість процесу та концентрація каталізатору є основними параметрами проведення реакції гідрогенізації, які впливають на повноту протікання процесу в початковому жирі, то їх варіація в експерименті дозволила б отримати дані щодо кількості утворених транс-ізомерів. Тому було вирішено провести реакції ізомеризації в результаті нагрівання жиру з каталізатором при певних умовах для наступного аналізу на характеристику жирно-кислотного складу, а також пошуку умов, при яких вміст транс-ізомерів був би мінімальним. Для першого експерименту було вирішено провести ізомеризацію соняшникової рафінованої дезодорованої олії у присутності алюмосилікатного каталізатору (відбільної глини), оскільки загально прийнято вважати, що алюмосилікатний каталізатор викликає поляризацію подвійного зв'язку олефінів і передає останньому протон, в результаті чого забезпечується утворення іона карбонія, перетворення якого викликає ізомеризацію і полімеризацію олефінів, парафінів і ін. На першому етапі дослідження перевірено алюмосилікатний каталізатор на ефективність ізомеризації та виявлено загальну кількість транс-ізомерів, що утворилися у продукті [5, 6, 7]. Олія нагрівалася на піщаній бані при температурі 145–155 °С в трьох фарфорових стаканчиках: в першому нагрівалася 1 год. без каталі-затора (зразок 1), в другому – 2 год. з каталізатором (зразок 2) і в третьому – 5 год. з каталізатором (зразок 3). Вміст жирних кислот в зразках ізомеризованої олії виявлено хроматографічним методом та представлено у табл. 1

Таблиця 1 – Вміст жирних кислот в зразках ізомеризованої олії у відсотках

Жирні кислоти	Зразок 1, %	Зразок 2, %	Зразок 3, %
Міристинова кислота, С 14:0	0,0973	0,1247	0,0963
Пальмітинова кислота, С 16:0	6,7626	6,7194	6,9368
Пальмітолеїнова кислота, С 16:1n9	0,0932	0,0978	0,1181
Стеаринова кислота, С 18:0	3,5701	3,5285	3,7479
Елаїдинова кислота, С 18:1n9t	0,2889	0,7834	1,1144
Олеїнова кислота, С 18:1n9c	27,4798	27,4979	28,0612
Лінолелаїдинова кислота, С 18:2n6t	0,4411	1,1279	1,5192
Лінолева кислота, С 18:2n6c	59,8454	58,5709	56,6702
Арахінова кислота, С 20:0	0,2363	0,2251	0,2621
Ліноленова кислота, С 18:3n3	0,1417	0,1341	0,1550
Ейкозадієнова кислота, С 20:2n6	0,1142	0,2901	0,3659
Бегенова кислота, С 22:0	0,6714	0,6772	0,7096
Ейкозапентаєнова кислота, С 20:5n3	0,2580	0,2230	0,2433

В результаті хроматографічного аналізу виявлено, що кількість транс-ізомерів у зразку, який нагрівався 5 годин з алюмосилікатним каталізатором вище майже в 4 рази, ніж у зразку без каталізатора, що нагрівався 1 годину без каталізатора.

В другому експерименті в якості матеріалу використовувався саломас марки М5, а в якості каталізатора гідрування – відбільна глина. Подібно до попередніх експериментів, було взято 3 зразка саломасу в такій же кількості, які нагрівалися 5 годин при температурі 180–240 °С: 1 – саломас у чистому виді (зразок 1), 2 – саломас з алюмосилікатним каталізатором (зразок 2), 3 – саломас з алюмосилікатним каталізатором і ультрафіолетовим випромінюванням (зразок 3). Довжина піків поглинання жирних кислот визначена методом інфрачервоної спектроскопії та представлена у таблиці 2. В результаті інфрачервоної спектроскопії отримано спектри поглинання жирних кислот, які входять до саломасу. За пік поглинання транс-ізомерів прийнято 969 $см^{-1}$ – спектр поглинання елаїдинової кислоти. Після проведення горизонталі на рівні спектру поглинання контрольного піку 1602 $см^{-1}$ і перпендикуляра до цього спектра в 969 $см^{-1}$ можна умовно судити про кількість транс-ізомерів у зразках.

Таким чином, можна спостерігати, що зразок 2 має значну кількість транс-ізомерів, а зразок 3 – близький за складом до зразка саломасу, який нагрівався без каталізатора і ультрафіолетового випромінювання, що свідчить про здатність ультрафіолетового опромінення перешкоджати утворенню транс-ізомерів.

Таблиця 2 – Вміст транс-ізомерів в зразках ізомеризованого саломасу

№ п/п	Температура нагрівання Т, °С	Час нагрівання t, хв	Концентрація каталізатора С, %	Довжина піку поглинання І, мм
1	240	300	10	37
2	240	300	10	52
3	240	300	10	38

З метою пошуку раціональних умов, при яких би утворювалася мінімальна кількість транс-ізомерів, сплановано і виконано повнофакторний експеримент. Дослідженнями встановлено, що найважливішими факторами, які впливають на перебіг вказаного процесу, є наступні: X_1 – температура нагрівання, °С; X_2 – тривалість нагрівання, хв; X_3 – концентрація каталізатора, %. Для реалізації дослідів за обраним планом було проведено визначення інтервалів варіювання (табл. 3), а також складено матрицю планування експерименту (табл. 4). В результаті обробки дослідних даних [8] отримано рівняння регресії, що адекватно описує експеримент та відображає залежність кількості транс-ізомерів (за довжиною піку поглинання) від основних параметрів: $y= - 3218,34+0,2125T + 0,197\tau - 0,025TC$ Проведені експерименти і виведене рівняння регресії для процесу ізомеризації саломасу з алюмосилікатним каталізатором вказує на його більшу чутливість до температури та часу нагрівання, і в меншій мірі до концентрації каталізатора.

Таблица 3 – Результати варіювання змінних

Фактори	Умовне позначення	Діапазон зміни	Нульовий рівень	Інтервал варіювання
Т, °С	X_1	200-240	220	20
τ , хв	X_2	30-360	195	165
С, %	X_3	10-30	15	5

Таблиця 4 – Матриця планування експерименту та його результати

№ зразка	Фактори в натуральному вигляді			Результати експерименту
	T, °C	τ , хв	C, %	Довжина піку поглинання I, мм
1	240	360	20	44
2	200	360	20	52
3	240	30	20	44
4	200	30	20	49
5	240	360	10	51
6	200	360	10	65
7	240	30	10	47
8	200	30	10	46
9	220	165	15	37

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку. В результаті експерименту визначено властивість відбільної глини як каталізатора, а також умови, при яких не утворюються транс-ізомери або вони утворюються в мінімальній кількості.

Отримано математичний опис залежності утворення транс-ізомерів від температури нагрівання, тривалості нагрівання та концентрації каталізатора. Найкращий результат (мінімальна кількість транс-ізомерів) було отримано при усереднених умовах. Таким чином, підтверджено гальмування утворення транс-ізомерів у жирі при подачі енергії у вигляді ультрафіолетового опромінення. Робота потребує подальшого продовження в цілях пошуку умов, при яких можна було б отримати продукт з ще меншою кількістю транс-ізомерів або їх відсутністю.

Дана робота може бути впроваджена в технології гідрогенізації як новий спосіб отримання модифікованого жиру вільному від транс-ізомерів в кінцевому продукті.

Список литературы

1. Jeung, H. L. Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification / H.L.Jeung, C.A. Casimir, L. Ki-Teak // Journal of the American Oil Chemists' Society. 2008. – Vol. 85:1, – p.11.
2. Зайцева Л. В. Транс-изомеры жирных кислот – вред и опасность / Л.В. Зайцева // Масла и жиры. 2015. – № 3–4, – с. 25–27.
3. Зайцева Л. В. Транс-изомеры жирных кислот: история вопроса, актуальность проблемы, пути решения / Л.В. Зайцева, А.П. Нечаев, В.В. Бессонов – М.: ДеЛи плюс, 2012. – 56 с.
4. Илиел Э.Л. Стереохимия соединений углерода: научное издание / Э.Л. Илиел; пер.: Л. С. Исаева, В. И. Соколов; ред. В. М. Потапов. – М.: Мир, 1965. – 460 с.
5. Тютюнников Б.Н. Об изменении радикалов жирных кислот при нагревании сложных эфиров с алюмосиликатом кислого характера / Б.Н. Тютюнников, И.В. Богдан // Маслобойно-жировая промышленность. 1962. – №3, – с. 6.
6. Тютюнников Б.Н. Об элаидинирующем действии никеля в процессе образования изоолеиновых кислот / Б.Н. Тютюнников, И.В. Богдан // Маслобойно-жировая промышленность. 1963. – №2, – с. 8.
7. Тютюнников Б.Н. О Механизме образования транс-изомеров олеиновых кислот при гидрировании радикалов олеиновой кислотой / Б.Н. Тютюнников, И.В. Богдан // Маслобойно-жировая промышленность. 1964. – №4. – С. 6.
8. Бухкало С.И. Конспект лекций по курсу «Математичне моделювання та застосування ЕОМ у біотехнології» / С.И. Бухкало. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2017. – 97 с.

Bibliography (transliterated)

1. Jeung, H. L. Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification / H.L.Jeung, C.A. Casimir, L. Ki-Teak // Journal of the American Oil Chemists' Society. 2008. Vol. 85:1, – p.11.
2. Zaytseva L.V. Trans-izomeryi zhirnyih kislot – vred i opasnost / L.V. Zaytseva // Masla i zhiryi. 2015. – № 3-4, – pp. 25–27.
3. Zaytseva L.V. Trans-izomeryi zhirnyih kislot: istoriya voprosa, aktualnost problemyi, puti resheniya / L.V. Zaytseva, A.P. Nechaev, V.V. Bessonov – M.: DeLi plyus, 2012. – 56 p.
4. Iliel E.L. Stereohimiya soedineniy ugleroda: nauchnoe izdanie / E.L. Iliel; per.: L.S. Isaeva, V.I. Sokolov; red. V.M. Potapov. – M.: Mir, 1965. – 460 p.
5. Tjutjunnikov B.N. Ob izmenenii radikalov zhirnyh kislot pri nagrevanii slozhnyh jefirov s aljumosilikatom kislogo haraktera / B.N. Tjutjunnikov, I.V. Bogdan // Maslobojno-zhirovaja promyshlennost'. 1962. – №3, – 6 p.
6. Tjutjunnikov B.N. Ob jelaidinirujushhem dejstvii nikelja v processe obrazovanija izooleinovyh kislot / B. N. Tjutjunnikov, I.V. Bogdan // Maslobojno-zhirovaja promyshlennost'. 1963. – №2. – 8 p.
7. Tjutjunnikov B.N. O Mehanizme obrazovanija trans-izomerov oleinovyh kislot pri gidrirovanii radikalov oleinovoj kislotoj / B. N. Tjutjunnikov, I.V. Bogdan // Maslobojno-zhirovaja promyshlennost'. 1964. – №4, – 6 p.
8. Bukhkalo S.I. Konspekt lekcij po kursu «Matematichne modeljuvannja ta zastosuvannja EOM u biotehnologiї» / S.I.Buhkalo. – Harkov: NTU «HPI». 2017. – 97 p.

Надійшла (received) 23.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гончаров Євген Олександрович (Гончаров Евгений Александрович, Goncharov Yevhen Oleksandrovich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна; e-mail: failurehater@gmail.com

Гладкий Федір Федорович (Гладкий Федор Федорович, Gladkiy Fedir Fedorovich) – професор, доктор технічних наук, професор кафедри технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут, м. Харків, Україна; ORCID № 0000-0002-7995-0863; e-mail: gladky2009@gmail.com.

Литвиненко Олена Анатоліївна (Литвиненко Елена Анатольевна, Litvinenko Olena Anatoliyivna) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID № 0000-0003-0493-1585; e-mail: elena.litvinenko14@gmail.com