

ЛИПИДЫ

Липиды представляют собой сложную смесь органических веществ, выделяемых из объектов растительного, животного и микробиологического происхождения. К липидам относят растворимые в неполярных органических растворителях вещества с достаточно большой молекулярной массой, обладающие биологической активностью.

Существует несколько классификаций липидов.

По химическому составу липиды делят на:

простые – состоящие только из атомов углерода, водорода и кислорода. К ним относят:

- ацилглицерины,
- глицерогликолипиды,
- сложные эфиры двухатомных спиртов (диольные эфиры),
- высшие спирты и воски,
- жирные кислоты и их эфиры,
- простые эфиры (церолы),
- стеролы,
- углеводороды жирного ряда (терпены).

сложные – содержащие, кроме углерода, водорода и кислорода, еще и фосфор, азот, иногда серу. К ним относят:

- фосфолипиды: глицерофосфолипиды, сфингофосфолипиды;
- гликолипиды, содержащие атомы фосфора или азота;
- стероиды.

По отношению липидов к растворам щелочей:

омыляемые – соединения, которые под действием щелочей гидролизуются с образованием солей жирных кислот, называемых мылами. К омыляемым липидам относятся как простые (диольные эфиры, воски, триацилглицерины), так и сложные липиды (фосфолипиды и др.).

неомыляемые – соединения, не подвергающиеся щелочному гидролизу. К неомыляемым липидам относят стерины, стероиды, терпены, в том числе многие жирорастворимые витамины, коферменты и церолы, а также их спиртовые и карбонильные производные.

Биологическая роль липидов очень разнообразна. Липиды входят в состав тканей любого живого организма и выполняют ряд жизненно важных функций. Условно липиды можно подразделить на:

Запасные (резервные) липиды, обладающие высокой калорийностью и являющиеся энергетическим резервом организма. К ним относят в основном ацилглицерины (жиры). При сгорании одного грамма жира выделяется около 38,9 кДж теплоты, это почти в два раза больше, чем при переработке организмом углеводов или белков. Кроме того жиры в условиях жаркого климата пустынь являются для ряда животных источником воды, образующейся при разложении ацилглицеринов под действием ферментов.

Защитные липиды, помогающие живым организмам переносить неблагоприятное воздействие окружающей среды, например, сухой климат или низкие температуры. Они создают водоотталкивающие и теплоизоляционные покровы у растений и животных, а также способствуют защите различных внутренних органов от механических повреждений. Защитными функциями обладают воски, а также ацилглицерины.

Структурные липиды, образующие сложные комплексы с белками, углеводами и формирующие мембраны клеток, клеточные структуры. По современным представлениям, в состав биологических мембран входят липиды трех видов: фосфолипиды, гликолипиды, стероиды – формирующих трехслойную структуру (рис.1).

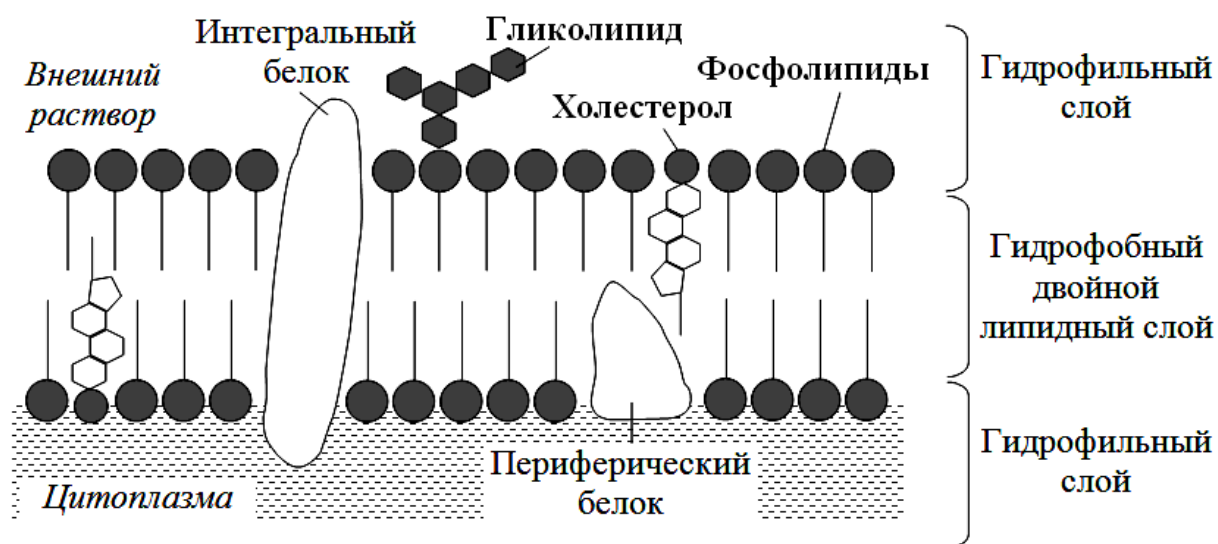


Рисунок 1. Схема строения биологической мембраны

Как компоненты биологических мембран липиды проявляют биологическую активность и оказывают влияние на проницаемость клеток, активность ферментов, участвующих в межклеточных контактах, мышечном сокращении и иммунобиохимических процессах.

Жиры представляют собой отдельную группу липидов, состоящую преимущественно из глицеридов карбоновых кислот – *ацилглицеринов*.

Человек использовал жиры с глубокой древности. Однако знания о жирах долгое время использовались только в препаративных и утилитарных целях и задачах. Активное исследование химического строения молекул и связанных с ним свойств жиров началось только в XVIII веке с развитием химической науки.

Элементный состав жиров впервые установил Антуан Лавуазье, показавший, что они состоят в основном из углерода и водорода. В 1779 г. шведский аптекарь Карл Шееле впервые выделил глицерин и подтвердил его содержание, как в животных, так и в растительных жирах. В начале XIX века Мишель Шеврёль при кислотной обработке мыла, полученного из свиного сала, выделил кристаллическую жирную кислоту, а затем охарактеризовал большое число разнообразных жирных кислот – от масляной до стеариновой. Он же разделил все жиры на омыляемые и неомыляемые и доказал, что омыляемые представляют собой сложные эфиры жирных кислот и глицерина. Впоследствии в 1854 г. Пьер Бертло синтезировал аналог природного жира из глицерина и жирной кислоты.

Технология переработки жиров с целью получения мыла была известна человечеству с давних времен. Промышленное производство твердых сортов мыла началось в конце XVIII века и сделало мыло общедоступным.

Другим направлением переработки жиров стало получение заменителей сливочного масла. В 1869 г. в ответ на призыв императора Наполеона III французский химик Ипполит Меже-Мурье предложил рецепт эмульсионного жирового продукта, состоящего из животного жира, молочных сливок и сычужной вытяжки, который был назван маргарином. Впоследствии в производстве маргарина стали использовать гидрогенизированные масла.

Изучением каталитической гидрогенизации жиров занимался французский химик Поль Сабатье в 1890-х годах, получивший за эти исследования Нобелевскую премию. В России процесс промышленной гидрогенизации жиров впервые осуществил Сергей Алексеевич Фокин, ученик Михаила Михайловича Зайцева, в 1909г.

Дальнейшими исследованиями получен богатый материал по строению, физическим и химическим свойствам липидов, на основа-

нии которых работает современная технология по получению, переработке жиров, а также разрабатываются методы их анализа.

В организме человека жиры играют важную роль:

- являются поставщиками энергии;
- выполняют структурно-пластическую функцию – входят в состав мембран и внутриклеточных образований;
- способствуют нормальному обмену веществ как носители жирорастворимых витаминов А, D, К и Е;
- выполняют защитную функцию – создают термоизоляционные и водоотталкивающие покровы в организме, находясь в соединительных тканях организма, предохраняют его от механических повреждений;
- являются смазочным материалом кожи;
- выполняют функцию регуляторов жизнедеятельности - оказывают влияние на проницаемость клеток, активность многих ферментов, участвуют в создании межклеточных контактов, мышечном сокращении и иммунохимических процессах.

Нормальное содержание жиров в организме человека составляет 10–20 %, при патологии оно возрастает до 50 %. Потребность человека в жирах зависит от возраста, характера трудовой деятельности и климатических условий. В среднем потребность в жирах составляет 80–100 г в сутки, что составляет около 30 % суточной калорийности.

Животные и растительные жиры в рационе должны находиться в определенном соотношении: 70 % животных и 30 % растительных. Это связано с биологической ценностью жирных кислот, образующих глицериды. Насыщенные кислоты, содержащиеся преимущественно в животных жирах, используются организмом как энергетический материал. Моно- и полиненасыщенные (*эссенциальные*) жирные кислоты входят в состав растительных масел, являются незаменимыми и, помимо энергетической роли, выполняют ряд биологически важных функций. Рекомендуемым соотношением жирных кислот в рационе является следующее: 10 % полиненасыщенных, 60 % мононенасыщенных и 30 % насыщенных.

Содержание жиров в продуктах питания можно определить разными методами, которые делят на четыре группы:

1) Методы, в основе которых лежит практически полное извлечение жира из навески путем его многократного экстрагирования растворителем в специальном аппарате. Из полученной вытяжки отгоняют растворитель, а остаток высушивают и взвешивают (*метод Сокслета*).

2) Методы, в которых навеску продукта обрабатывают растворителем до полного удаления из нее жира. Обезжиренный остаток испытуемого вещества высушивают, взвешивают и по разнице массы до и после экстракции находят содержание жира в продукте.

3) Методы, предусматривающие извлечение жира из навески испытуемого образца путем однократного экстрагирования растворителем в колбе с притертой пробкой за определенный промежуток времени. Раствор фильтруют, растворитель отгоняют, остаток высушивают и взвешивают.

4) Методы, основанные на извлечении жиров из навески продукта растворителем с высоким коэффициентом преломления (α -бромнафталина и др.). Экстракт фильтруют и наносят на призму рефрактометра, определяя коэффициент преломления смеси. Зная коэффициент преломления чистого растворителя, рассчитывают содержание жира в продукте.

СОЛИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

При взаимодействии жирных кислот со щелочными металлами, их оксидами и щелочами образуются соли, называемые **мылами**. Соли всех остальных металлов жирных кислот называют металлическими мылами. Мыла часто сопутствуют липидам и жирам, появляясь в продукте при переработке жиросодержащего сырья. Например, железные мыла могут образовываться при нагревании жирных кислот в аппаратуре из обыкновенной стали.

Безводные калиевые и натриевые мыла плавятся при 225–270 °С. При этом, температура плавления солей ненасыщенных жирных кислот ниже, чем солей насыщенных кислот, а калиевые мыла плавятся при температурах примерно на 10 °С ниже, чем натриевые. Добавление к мылу воды снижает его температуру плавления. Так мыла, со-

державшие 60–70 % солей жирных кислот, плавятся при температуре ниже 100 °С.

Мыла щелочных металлов, в отличие от металлических мыл, растворимы в воде. При этом, чем выше молекулярная масса кислоты, тем хуже растворяется её мыло в воде при комнатной температуре. Эту особенность используют для отделения низкомолекулярных кислот от высокомолекулярных. Калиевые и натриевые мыла в большинстве органических растворителей не растворяются. Растворимость металлических мыл в органических растворителях может быть различной в зависимости от их состава. Например, медные соли ненасыщенных жирных кислот в отличие от таких же солей насыщенных кислот растворимы в бензине.

Калиевые и натриевые мыла, являясь поверхностно-активными веществами (ПАВ), используются в качестве моющих средств. При достижении определенной концентрации, которую называют критической концентрацией мицеллообразования, молекулы этих веществ образуют агрегаты – *мицеллы*. Водные растворы мыл отличаются пониженным поверхностным натяжением, высоким смачивающим и эмульгирующим действием и пенятся.

Мыла, являясь солями слабых кислот, подвергаются в водных растворах гидролизу, в результате которого формируется щелочной характер среды. Чем слабее кислота, тем сильнее протекает гидролиз. Из-за одновременного присутствия в водных растворах мыл молекул кислот и их солевых форм возможно образование кислых солей, например $\text{RCOOH} \cdot \text{NaOOCR}$, представляющих собой димеры. Мутность водных растворов мыл связана с плохой растворимостью их кислых солей и явлением мицеллообразования. Металлические мыла поливалентных катионов могут образовывать основные соли типа RCOOCuOH .

АЦИЛГЛИЦЕРИНЫ (ЖИРЫ)

Ацилглицерины представляют собой сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

По числу этерифицированных групп сложные эфиры глицерина делят на *моно-*, *ди-*, и *триацилглицерины*. В зависимости от природы ацильных радикалов различают *одно-*, *двух-* и *трехкислотные* ацилглицерины. Положение ацильных радикалов в диацилглицерине поз-

воляет различать *симметричные* (положения 1,3) и *несимметричные* (положения 1,2) глицериды.

Названия оптически неактивных ацилглицеринов формируются по правилам номенклатуры сложных эфиров углеводов. К названию родоначальника класса “глицерин” в качестве префикса добавляют названия ацильных групп с добавлением суффикса “оил”. Примеры названий ацилов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Названия ацильных радикалов.

Формула	Название	
	Систематическое	Тривиальное
<i>Предельные</i>		
$C_{11}H_{23}-CO-$	Додеканоил	Лауроил
$C_{13}H_{27}-CO-$	Тетрадеканоил	Миристоил
$C_{15}H_{31}-CO-$	Гексадеканоил	Пальмитоил
$C_{17}H_{35}-CO-$	Октадеканоил	Стеароил
$C_{19}H_{39}-CO-$	Эйкозаноил	Арахиноил
<i>Непредельные</i>		
$C_{11}H_{20}-CO-$	Додеценоил-9	Лауроолеиноил-9
$C_{13}H_{25}-CO-$	Тетрадеценоил-9	Миристоолеиноил-9
$C_{15}H_{29}-CO-$	Гексадеценоил-9	Пальмитоолеиноил-9
$C_{17}H_{33}-CO-$	Октадеценоил-9-цис	Олеиноил-9
$C_{17}H_{33}-CO-$	Октадеценоил-9-транс	Элаидиноил-9
$C_{17}H_{31}-CO-$	Октадекадиеноил-9,12	Линолеил-9,12
$C_{17}H_{29}-CO-$	Октадекатриеноил-9,12,15	Линоленоил-9,12,15

Названия ацилглицеринов выглядят следующим образом:

триоктадеканоилглицерин или *тристеароилглицерин*,
1,2-дигексадеканоил-3-октадеценоил-9-глицерин или
1,2-дипальмитоил-3-олеиноилглицерин.

Допускается использование устаревших названий, сформированных по аналогии с номенклатурой солей к родоначальному названию “глицерин”. Например, *тристеарат глицерина* или *1,2-дипальмито-3-олеинат глицерина*.

Для оптически активных ацилглицеринов используется префикс “Sn” после наименования ацильного радикала и различная нумерация его положения для оптических изомеров. Например, названия оптических изомеров выглядят так:

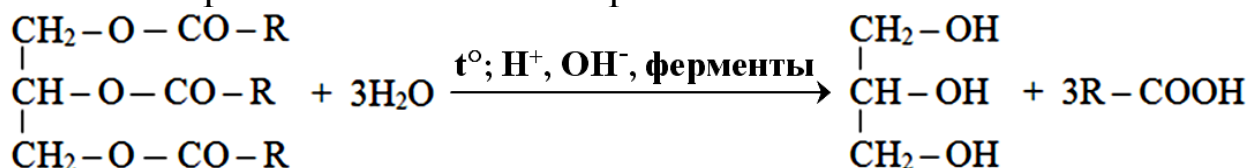
1-пальмитоил-Sn-глицерин и 3-пальмитоил-Sn-глицерин.

Химические свойства ацилглицеринов.

Для ацилглицеринов характерны реакции с участием сложноэфирных групп и углеводородных цепей ацильных радикалов. Рассмотрим наиболее важные для технологий масложировой промышленности взаимодействия.

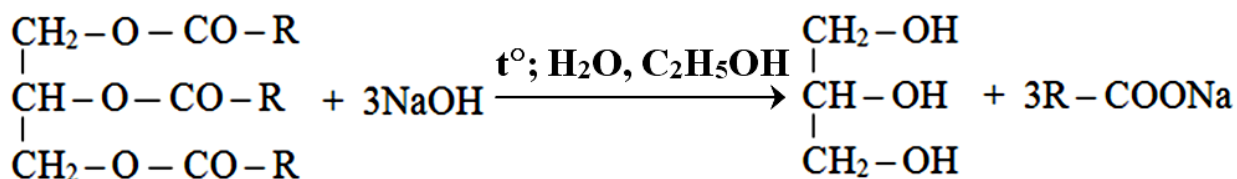
Реакционная способность сложноэфирных групп обусловлена возможностью разрыва связи $R - CO - O - R_1$. Для триацилглицеринов реакции с участием сложноэфирных групп протекают в три стадии. Наиболее активными по отношению к химическим реагентам являются ацильные радикалы в положениях 1 и 3 ацилглицеринов. Практически все взаимодействия с участием сложноэфирных групп протекают обратимо, поэтому их реализация требует соблюдения условий, позволяющих сместить равновесие в сторону образования продуктов.

1. Гидролиз. В первую очередь в реакцию гидролиза вступают низкомолекулярные насыщенные ацильные радикалы, так как их кислоты обладают наибольшей, среди жирных кислот, растворимостью в воде. Реакция ускоряется при добавлении избытка воды, повышении температуры и использовании кислот, щелочей или ферментов (например, липазы) в качестве катализаторов. Гидролиз жиров используют для получения жирных кислот и глицерина. Безреактивный метод предполагает проведение гидролиза при 200–225 °С и давлении 2–2,5 МПа без применения катализаторов.

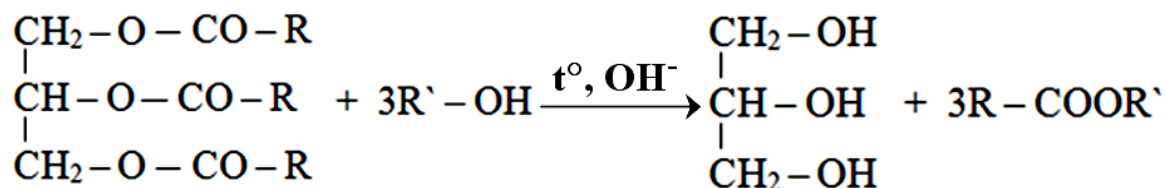


2. Щелочной гидролиз или омыление. Реакция щелочного гидролиза в водной среде протекает через фазу образования жирных кислот, которые нейтрализуются щелочами. Скорость омыления ацилглицеринов повышается с увеличением температуры, интенсивности перемешивания раствора, уменьшением молекулярной массы ацильных радикалов и увеличением степени их ненасыщенности. Низкомолекулярные спирты катализируют процесс, поэтому часто используют этанольные растворы. Реакцию омыления жиров исполь-

зуют в аналитической практике, а также в технологии производства мыла.

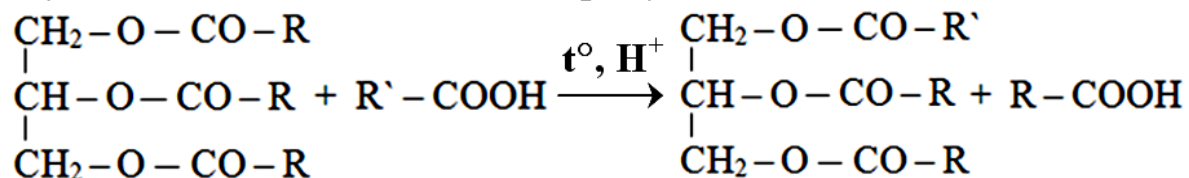


3. Взаимодействие со спиртами (алкоголиз). Жиры взаимодействуют с низкомолекулярными спиртами. Чем меньше молекулярная масса спирта, тем легче он реагирует с ацилглицеринами. Скорость реакции увеличивается при увеличении температуры и в присутствии щелочей. Взаимодействие жиров с метанолом или этанолом используют для производства биодизеля, а также при определении жирнокислотного состава жиров. Реакцию триацилглицеринов с глицерином называют *глицеролиз* и используют для производства жировых продуктов с повышенным содержанием моно- и диацилглицеринов.



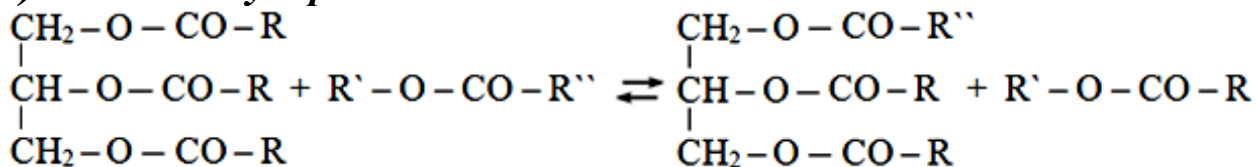
4. Взаимодействие с карбоновыми кислотами (ацидолиз).

При нагревании ацилглицеринов со свободными жирными кислотами происходит обмен их ацильными радикалами. Чем меньше молекулярная масса карбоновой кислоты, тем легче протекает реакция обмена. Катализируют процесс кислоты, например, небольшие количества серной кислоты. Реакцию используют при переработке жиров для получения более низкоплавких продуктов.

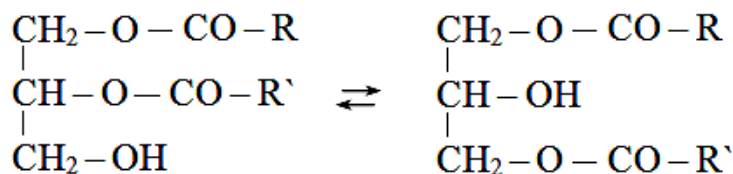


5. Переэтерификация – реакция обмена ацильными радикалами при взаимодействии двух сложных эфиров. Различают два вида переэтерификации:

а) межмолекулярная



б) внутримолекулярная



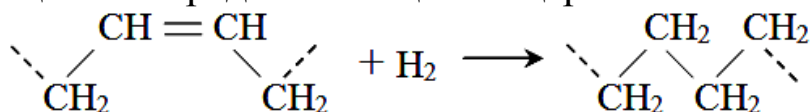
Реакция переэтерификации с заметной скоростью протекает при высокой температуре. Использование катализаторов – алкоголятов щелочных металлов (метилатов, этилатов или глицератов), позволяет снизить температуру с 250 до 80–90 °С. Переэтерификация используется при переработке жиров с целью улучшения их технологических и потребительских свойств.

Реакционная способность углеводородных цепей ацильных радикалов глицеридов по-разному проявляется для насыщенных и ненасыщенных углеводородных цепей (см. свойства жирных кислот). Наибольшее практическое значение имеют реакции присоединения различных агентов к кратным связям углеводородных радикалов и реакции их окисления.

1. Присоединение иода к кратным связям ацилглицеринов происходит также как для жирных кислот (табл. 3, стр. 21).

Реакцию присоединения галогенов к двойным связям углеводородных радикалов используют при определении *йодного числа* (ЙЧ) жира, которое представляет собой количество галогена, эквивалентного количеству иода, присоединившегося к 100 г жира. Присоединение I₂ к ненасыщенным ацильным радикалам по сравнению с другими галогенами (Cl₂ и Br₂) происходит медленно. Поэтому при измерении йодного числа используют более активные реагенты (см. приложение, табл. 5)

2. Гидрирование или гидрогенизация ацилглицеринов. Реакция гидрирования жиров лежит в основе производственной технологии получения твердых жиров и жировых продуктов с заданными свойствами из растительных масел. Реакция является гетерогенной, каталитической и заключается в присоединении водорода к кратным связям ненасыщенных ацильных радикалов ацилглицеринов.

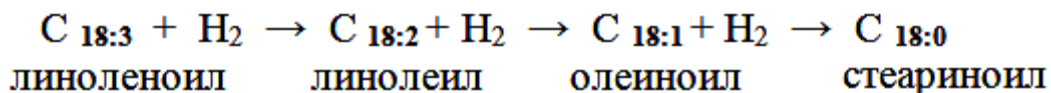


В промышленных условиях гидрогенизацию жиров осуществляют при 180–240 °С, давлении 0,3–0,5 МПа в присутствии никелевых или медно-никелевых катализаторов. Процесс сопровождаются побочные реакции:

- переэтерификация триацилглицеринов;
- гидролиз триацилглицеринов;
- образование на поверхности катализатора мыл;
- димеризация, циклизация и полимеризация жирных кислот;
- позиционная и пространственная (*цис*- → *транс*-) изомеризация ацильных радикалов.

Пространственная изомеризация при каталитическом гидрировании приводит к накоплению в продукте *транс*-изомеров жиров, обладающих негативным влиянием на сердечно-сосудистую систему.

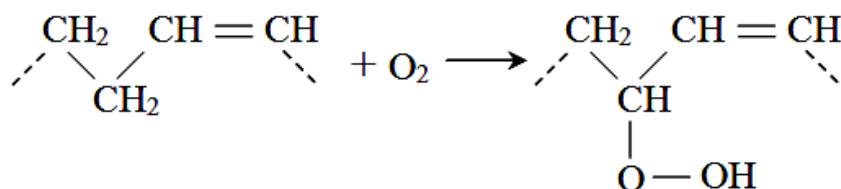
Процесс гидрирования ацилглицеринов протекает на поверхности катализатора преимущественно в отношении сначала сопряженных, а затем изолированных кратных связей. При этом наблюдается избирательное последовательное насыщение кратных связей ненасыщенных ацильных радикалов ацилглицеринов, называемое *селективностью гидрирования*. Алкильные радикалы ацилов реагируют с водородом в последовательности:



Подбирая состав катализатора (соотношение меди и никеля), давление водорода и интенсивность перемешивания можно менять эту последовательность.

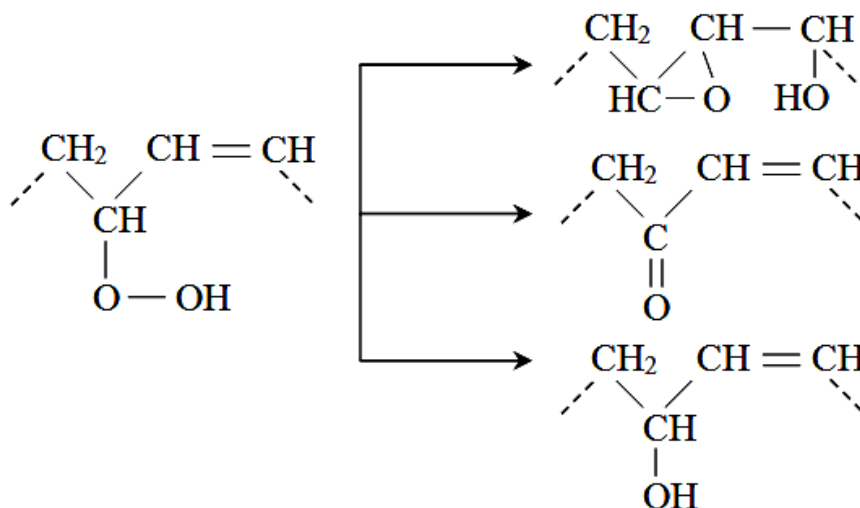
3. Окисление ацилглицеринов кислородом воздуха. При контакте с воздухом ацилглицерины и жирные кислоты растворяют его, поглощая кислород. Взаимодействуя с ацильными радикалами кислород окисляет ацилглицерины с образованием продуктов, влияющих на химический состав и органолептические свойства жиров. Процесс протекает медленно, но ускоряется в присутствии воды, при повышении температуры и УФ-освещении. Можно выделить две стадии окисления ацилглицеринов кислородом.

Первичное окисление. Наиболее уязвимы к действию кислорода метиленовые группы, расположенные рядом с кратными связями:



В результате первичного окисления в составе жиров накапливаются *гидропероксиды* ацилглицеринов и жирных кислот, способные к дальнейшим превращениям.

Вторичное окисление. Гидропероксиды ацилглицеринов превращаются в оксиэпоксисоединения, а при участии воды в альдегиды и спирты. Возможен также разрыв углерод-углеродных связей в алкильных радикалах и образование карбоновых кислот с углеводородной цепочкой разной длины.



Взаимодействие гидропероксидов с другими ненасыщенными углеводородными радикалами приводит к образованию продуктов полимеризации и поликонденсации.

Химические превращения масел и жиров

Протекание химических превращений ацилглицеринов, входящих в состав масел и жиров, являются причиной изменения физических характеристик, нарушения органолептических свойств и порчи жировых продуктов.

В литературе выделяют несколько видов пищевой порчи жиров, различающихся преимущественным содержанием тех или иных веществ, образующихся в результате превращений ацилглицеринов.

Повышение кислотности жира или **гидролитическая порча** происходит в результате гидролиза ацилглицеринов с образованием жирных кислот и глицерина. Вызывают гидролитическую порчу присутствие в продуктах питания воды или ферментов (например, липазы) и повышенная температура, стимулирующие гидролиз.

Накопление в жире пероксидов или **окислительная порча** происходит в результате окисления ацилглицеринов и жирных кислот кислородом с образованием гидропероксидов, пероксидов и свободных радикалов в составе жировых продуктов. Ускоряется при нагревании, контакте с воздухом и УФ-освещении.

Прогоркание жиров можно отнести к окислительной порче. Оно сопровождается изменением вкуса и запаха жировых продуктов в результате накопления в них продуктов вторичного окисления – кетонов, альдегидов, спиртов, низкомолекулярных жирных кислот. Различают *химическое* и *биохимическое* прогоркание. Последнее представляет собой окисление жиров при участии воды, белковых веществ и микроорганизмов.

Осаливание больше характерно для животных жиров и заключается в изменении цвета, вкуса и запаха, а также повышении твердости жиров. Осаливание происходит при накоплении гидроксид- и полигидроксисоединений, а также насыщенных и ненасыщенных альдегидов.

Важным свойством жидких масел и жиров является их способность к **высыханию**. Высыханием масел называют явление образования пленки на поверхности масла при его длительном контакте с воздухом. Вещество пленки называют *оксином*. Оно отличается нерастворимостью в органических растворителях и высокой степенью полимеризации продуктов окислительной порчи ацилглицеринов. Чем выше непредельность ацильных радикалов, тем интенсивнее происходит высыхание масла. В зависимости от величины йодного числа (ЙЧ) различают группы масел:

Группа масел	ЙЧ, мг I ₂ / 100 г
высыхающие (льняное, тунговое)	более 150
полувысыхающие (подсолнечное, соевое)	105–135
невысыхающие (оливковое, касторовое)	менее 100

Причина высыхания заключается в действии кислорода воздуха, который способствует образованию сопряженных систем двойных связей, полимеризации и деструкции жирных кислот. Скорость высыхания зависит от температуры, УФ-освещения, присутствия ионов тяжелых металлов. При протекании процесса меняются физические и химические показатели жира.

Нагревание ацилглицеринов до температуры 250–300 °С приводит к их термическому распаду с образованием акролеина и свободных жирных кислот. При длительном нагревании масел происходит их загустевание до желатинообразного состояния.