

POKROKY VO VÝROBE A SPRACOVANÍ MASTNÝCH OLEJOV A TUKOV*

LADISLAV ULLRICH

Výroba olejov zo semien a plodov je taká stará ako kultúrne dejiny ľudstva. Kedysi sa robila na primitívnych ručných lisoch, ba v mnohých priemyselne nevyvinutých krajinách sú ešte stále v prevádzke veľmi nehosodárne pracujúce lisy, tzv. olejové mlyny, ktoré zanechávajú v ostatkoch po lisovaní 15—20% oleja. Podobné malé olejové mlyny boli až do druhej svetovej vojny u nás na východnom Slovensku. Továrenská veľkovýroba zpočiatku používala periodicky pracujúce hydraulické lisy rozličnej konštrukcie, otvorené (etážové, marseillské, boxové) a zatvorené (sedičkové, skriňové). Ešte donedávna nemohly sa olejnaté semená s uspokojivým výťažkom vylisovať naraz. Výťažok oleja závisí totiž predovšetkým od dôkladného rozdrvenia suroviny, pričom z nich (najmä zo semien a plodov bohatých na olej) vytečie mnoho oleja už za mletia. To má za následok zamazávanie mlynov, dopravného zariadenia, časté poruchy a straty. Preto sa lisovanie robí vo dvoch etapách. Vyčistené, ak treba na určitý obsah vody vysušené semeno sa zhruba rozdrobí, zohreje v predhrievacích paňvách, prípadne sa navhľie parou a vylisuje sa po prvý raz. Ostatky, ktoré obsahujú už podstatne menej oleja, môžu sa jemne zomlieť, takže pri nasledujúcom lisovaní získané pokrutiny obsahujú už len 6—7% tuku.

Hydraulické lisy vyžadujú mnoho obsluhy veľkú pomocnú aparáturu; opotrebovanie drahých plachetiek je značné. Z týchto dôvodov sa zpočiatku zaviedli len ako predlisy, neskoršie aj ako dolisy, nepretržite pracujúce skrutkové lisy, ktorých najväčšou výhodou je malá obsluha. Konštrukcia týchto lisov bola v poslednom čase značne zdokonalená tým, že sa opatrily dvoma cedičmi a dvoma nekonečnými skrutkami, ktoré umožňujú dôkladné odtučnenie surovín na jednom lise. Tieto lisy sú vybavené aj zariadením na automatické vracanie drviny, ktorá prechádza cedičmi do lisu.

Ostatky po lisovaní na hydraulických, ako aj na nepretržitých skrutkových lisoch obsahujú aj pri najlepšej práci priemerne 5—6% oleja. Stále vzrastajúca spotreba a stále stúpajúce ceny olejov a tukov dali podnet k zavedeniu takého spôsobu výroby, ktorý by umožnil sníženie obsahu oleja v ostatkoch na minimum a urobil rentabilným spracovanie surovín s nízkym obsahom oleja, predovšetkým sóje. Takýto spôsob sa našiel v extrakcii, pri ktorej v ostatkoch, v tzv. šrote ostáva len asi 1% oleja. Zavedenie extrakcie narážalo zpočiatku na veľký odpor tak konzumentov olejov, ako aj odberateľov pokrutín a trvalo dosť dlho, kým sa dali presvedčiť o bezchybnej akosti extrakciou získaných olejov (po rafinácii) a šrotov. Výhody extrakcie pri spracovaní surovín s vysokým obsahom oleja v spojení s predlisovaním, ako aj väčší výťažok, nižšie prevádzkové výdavky, menšia investícia sú také presvedčivé, že pri zriaďovaní novej olejárne u nás už nemôže byť po-

* Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

chybnosti, čomu dať prednosť. Prvé extrakčné prístroje, ktoré pozostávajú z jediného extraktora, pracujúceho podľa princípu Soxhletových prístrojov, napr. Merzov aparát, používajú sa dnes už len na vylúhovanie takých látok, ktoré sa pre svoju konzistenciu nehodia na extrakciu iným spôsobom, ako napr. bieliaca hlinka. Olejnaté semená sa vylúhovaly vo väčších závodoch až donedávna (niekoľko málo rokov pred druhou svetovou vojnou) takmer výlučne v difúzných batériách, podobných cukrovarníckym, hoci myšlienka nepretržitej extrakcie už dávnejšie zamestnávala mysle výrobcov i konštruktérov. Konštrukčné ťažkosti boli najmä s hermetickým utesnením aparatúry na zamedzenie straty rozpúšťadla, lebo aparáty nepretržite pracujúce musia mať mnoho pohyblivých súčiastok. Ďalšou ťažkosťou bolo zamedziť, aby na extrakciu vhodne pripravený, na tenké šupinky zomletý materiál pri svojom pohybe proti rozpúšťadlu, ako aj trením nestratil svoju kyprosť a rovnomernú priepustnosť. Príliš jemný, práškovitý materiál ťažko prepúšťa rozpúšťadlo, ktoré hľadá cestu menšieho odporu, utvorí kanáliky a tým nevytlúhuje surovinu rovnomerne; okrem toho zapcháva sitové dna extraktorov, ktorými odteká miscela, ktorá spôsobuje časté poruchy. Na týchto závodách stroskotaly prvé konštrukcie, dopravujúce materiál nekonečnými skrútkami proti prúdu rozpúšťadla. Sú chúlостivým bodom aj mnohých, v praxi zavedených a ináč osvedčených systémov. O veľkých výhodách nepretržitej extrakcie oproti periodickej pracujúcej extrakcii, ako je napr. podstatne väčší výkon pri menšej aparatúre, o kratšej vylúhovacej dobe, menších stratách rozpúšťadla, svedčí v pomerne krátkom čase vypracovaný veľký počet návrhov a patentov na jej konštrukciu. V praxi zavedené systémy možno podľa spôsobu dopravy extrakčného materiálu rozdeliť do troch kategórií: doprava svislým, šikmým, zriedkavo vodorovným závitovým transportérom, doprava pomocou bežiacich pásov a konečne systém na spôsob korečkových elevátorov (paternosterov). Podľa tohoto systému, ktorý sa hodí najmä pre olejnaté semená, dávajúce krehké vločky, presakuje surovinou, umiestenou vo forme veľmi jemných vločiek v korečkách, zavesených na svislej elevátorovej reťazi, najprv miscela, potom čisté rozpúšťadlo. Najrozšírenejšie sú nepretržite pracujúce extrakčné stanice podľa spôsobu „Hansa Mühle“, „Hildebrand“, „Lurgi“, „Desmet“ a iné. Aj Škodove závody stavajú nepretržite extrakčné aparáty. Treba sa ešte zmieniť o systéme „Rotocel“, ktorý sa do praxe zaviedol len v posledných rokoch. Tieto extraktory pozostávajú z otáčavého bubna, rozdeleného na viac komôr, ktoré sa pomocou dopravnej nekonečnej skrútky postupne naplňujú vločkami a miscelou, stále menej bohatou na olej, nakoniec čistým rozpúšťadlom. Jednotlivé komory sú opatrené sitovými, sklápacími dňami, ktorými odteká miscela a vyprazdňuje sa odtučnená surovina. Podľa dosiaľ uvierených správ pracujú tieto aparáty mimoriadne dobre: strata rozpúšťadla (hexanu) je nižšia, aká sa vôbec doteraz na nejakej extrakčnej stanici dosiahla: 0,35%, počítané na spracované množstvo sóje, obsah tuku extrahovaného šrotu nepresahuje 0,5% a spotreba energie je veľmi nízka. Ak sa

tieto dáta potvrdia i po dlhšej prevádzke, nebude mať toto zariadenie zatiaľ konkurenta.

Na princípe malej rozpustnosti olejov v liehu za studena sa zakladá novší spôsob extrakcie, ktorý vylúhuje mleté semeno za tepla alkoholom, schladí miscelu, pričom sa oleje, obsahujúce niekoľko percent alkoholu, vylúčia. Tým sa ušetrí mnoho pary, potrebnej pri normálnej práci na oddestilovanie rozpúšťadla. Tento spôsob sa mal osvedčiť už v cudzine pri spracovaní sójových bôbov. Jeho ďalšou výhodou je, že sprievodné netukové látky olejov ostávajú v alkohole rozpustené, čím sa získajú čistejšie surové oleje a sójový šrot pozbavený horkých látok.

V USA nedávno vypracovali postup, podľa ktorého sa semeno a rozpúšťadlo protiprúdovo vedú cez niekoľko odstredíviek, v ktorých sa rozpúšťadlo postupne oddeľuje od oleja. Nie je ešte známe, či sa tento spôsob už prakticky osvedčil.

Okrem lisovania a extrakcie neexistuje dosiaľ racionálny spôsob výroby rastlinných olejov, hoci sa navrhovalo už niekoľko metód. Z nich zasluhuje pozornosť spôsob, navrhovaný sovietskym chemikom Skripinom, opísaný prvý raz v ročníkoch 1933—1934 časopisu Maslobojno žirovoje delo. Zakladá sa na čiastočnom vytlačení oleja z normálne rozdrveného semena vodou. Vysvetľuje sa to selektívnou zmáčacou schopnosťou hydrofilných častíc semena k vode a k hydrofóbnemu oleju. Postup práce je takýto: k semenu sa pridá presne vymedzené množstvo vody, aby jeho vlhkosť bola podľa druhu semena 12—20%. Optimálna vlhkosť sa musí pri každom druhu semena experimentálne stanoviť. Semeno sa potom zahreje na 60—80° C, zamedzí sa vyparovanie vody a bez zvýšeného tlaku vytečie až polovica celkového obsahu oleja semena. Ostatok sa vysuší na obvyklý obsah vody a spracuje sa normálne ďalej lisovaním alebo extrakciou. Táto metóda sa v tridsiatych rokoch zaviedla v niekoľkých veľkých sovietskych olejárňach.

Návrhy a pokusy získať oleje oddeľovaním od ostatných súčastí plodov chemickou alebo enzymatickou cestou majú len teoretický význam. Doteraz stroskotaly aj pokusy hospodárskej výroby oleja odstredovaním, azda okrem olivového oleja.

Surové oleje, získané lisovaním za tepla alebo extrakciou, obsahujú viac-menej voľné mastné kyseliny, mechanické nečistoty, slizovité a živičnaté látky, voňavé látky, bielkoviny, fermenty, fosfolipidy, lipochróm atď. a nie sú vhodné ako potrava pre ľudí. Z toho dôvodu sa musia po čerení filtráciou, novšie odstredením podrobiť rafinácii, ktorá pozostáva zo štyroch operácií:

- a) odstránenie slizovitých látok,
- b) neutralizácia,
- c) bielenie,
- d) dezodorizácia.

Na odstránenie slizovitých látok je najčastejšie používanou metódou ešte stále hydratácia. V slizoch, ktorých presné složené nie je do-

siaľ známe, sú látky hydrofóbné a hydratáciou sa stávajú hydrofilnými koloidmi, ktoré sa koagulujú a dajú sa sedimentáciou alebo odstredením odstrániť. Hydratácia sa robí pridaním malého množstva (1—3%) vody, do ktorej sa často pridáva niečo kuchynskej soli alebo ľúhu. Presné množstvo vody, ktorú pridáme, má sa u každého oleja pokusne stanoviť, pretože nadbytočnou vodou sa slizy v oleji opäť rozpúšťajú. Slizovité látky pôsobia pri neutralizácii olejov ľúhom emulzačne, zvyšujú straty neutrálneho oleja a pri stužení inaktivujú katalyzátor. Ich odstráneniu treba preto venovať náležitú pozornosť. Slizy a podobné nečistoty sa môžu odstrániť aj rozličnými chemickými činidlami, ako je kamenec, formaldehyd, tanín, kyselina fosforečná, minerálne kyseliny, ale tieto sa obyčajne používajú len v špeciálnych prípadoch, najmä pri čistení starých, skazených olejov.

Voľné masné kyseliny sa odstraňujú v prevažnej miere neutralizáciou sodným ľúhom, s ktorým dávajú smes mydla s neutrálnym olejom, tzv. soapstock. Sodným ľúhom, najmä koncentrovanejším sa surové oleje pozbavujú aj rôznych nečistôt a čiastočne sa aj odfarbujú. V posledných dvoch desaťročiach sa v cudzine veľmi rozšírila neutralizácia nepretržitým spôsobom, pri ktorej sa olej necháva pretekať reakčnou nádobou, do ktorej sa súčasne pridáva množstvo ľúhu, zodpovedajúce obsahu voľných masných kyselín. Neutrálny olej sa pozbaví mydla v supercentrifúgach (De Laval, Sharpless). Posledné zvyšky mydla sa vyperú vodou, ktorá sa znova odstredí. Výhody nepretržitej neutralizácie sú veľké: soapstock obsahuje zpravidla menej neutrálneho oleja ako pri periodickej práci, práca sa urýchli a aparatúru možno umiestiť na malom priestore. Mydlo musí byť v oleji správne vyvločované, aby sa dalo dobre oddeliť odstredením a odstredivky musia byť nastavené podľa akosti neutralizovaného oleja. Z týchto dôvodov je otázne, ako by sa táto metóda v závodoch osvedčila, kde sa priebehom 24 hodín musí neutralizovať niekoľko druhov oleja.

Oleje a tuky, určené na výrobu umelých jedlých tukov a na výrobu niektorých technických olejov, musia byť svetlé a treba ich preto vybieliť. Konzumenti pokladajú svetlosť jedlých olejov mylne za znak ich jemnosti a z toho dôvodu výrobcovia dávajú na trh tiež svetlé tabuľové oleje, hoci sa pri bielení stráca veľa biologicky cenných látok. Bielenie sa teraz robí takmer výlučne bieliacou hlinkou, najčastejšie s pridaním niečo aktívneho uhlia (asi 10% použitého množstva hlinky). Najnovším vynálezom na poli rafinovania je nepretržité bielenie, ktoré sa deje rozprašovaním smesi oleja a hlinky za podtlaku. Vysušenie oleja, ktoré vždy predchádza bieleniu, sa robí taktiež nepretržite. Ohlasovatelia tohto patentu tvrdia, že oleje týmto spôsobom bielené pri zvýšenom odfarbovacom elekte potrebujú menej adsorpčných látok a že sú aj trvanlivejšie. Nákladná aparatúra, pravda, bude aj pri praktickom osvedčení sa tohto spôsobu mať jeho skoré rozšírenie.

Posledné zvyšky nepríjemne chutnajúcich a voňajúcich látok (nenasýtené uhľovodíky, rozkladom vznikajúce aldehydy a ketóny) sa odstraňujú dezodorizáciou oleja, ktorá sa robí tak, že sa cez olej, zahriaty

na 160 — 170° C, po dobu 4 — 8 hodín preháňa za podtlaku prehriata vodná para, teplá asi 250 — 280° C. Dezodorizácia sa prevažne robí po várkach, vo valcovitých kotloch užitočného obsahu 2 — 20 ton. Väčšie kotly, hoci v nich možno dosiahnuť úsporu pary, neosvedčili sa, lebo vyžadujú veľmi vysokú aparatúru a tým komplikovanú obsluhu. Veľmi sú rozšírené aj nepretržité pracujúce dezodorizačné aparáty, pozostávajúce z destilačnej kolóny, podobnej liehovarníckym kolónam, v ktorých vodná para prebubláva olejom protiprúdove. Ich nevýhodou je, že pri spracovaní olejov rôznej kvality, ktoré vyžadujú rôznu dezodorizačnú dobu, správne nastavenie prietokovej rýchlosti je obťažné.

Dodatkom treba ešte poznamenať, že úspešná rafinácia tukov a olejov (kvalita finálnych výrobkov, výška strát a zachovanie biologicky dôležitých látok) závisí od šetrného zachádzania s uvedenými surovinami, počnúc výrobou až po dezodorizáciu. Čím častejšie a dlhšie ich vystavujeme teplotám, najmä za prístupu vzduchu, tým vyššie sú straty, horšia kvalita a tým menej biologicky cenných látok sa v nich zachová. Úsilie bádateľov a technikov ide v poslednom čase týmto smerom.

Zošlachtenie olejov a tukov sa môže okrem spomenutej rafinácie, pri ktorej ide o odstraňovanie nežiadúcich látok, diať aj inou cestou. Jednou z nich je frakciovanie, pri ktorom sa z jednej suroviny vyrobí dva i viac produktov, ktoré vykazujú oproti pôvodnej látke odlišné, želané vlastnosti. Najstaršou takouto metódou je frakčná destilácia mastných kyselín vodnou parou za podtlaku. Táto metóda sa používa aj na neutralizáciu surových olejov s vyšším obsahom voľných mastných kyselín. Zásadné zmeny v konštrukcii a v destilácii mastných kyselín v posledných rokoch nenastali; najviac rozšírené sú pôvodné alebo modifikované systémy „Wecker“, „Lever“, „Brothers“, „Lurgi“, „Heller“.

Na frakčné oddeľovanie olejov a mastných kyselín sa vypracovali najnovšie dva spôsoby, ktoré sa v cudzine už vo veľkom meradle zavádzajú: nepretržitá kryštalizácia (tzv. systém - Emersol) a frakčné oddeľovanie selektívnymi rozpúšťadlami. Frakčnou kryštalizáciou sa za silného chladenia oddeľujú tuhé podiely olejov, prípadne mastných kyselín od tekutých, ktoré sa za podtlaku nepretržite odfiltrovávajú. Ako selektívne rozpúšťadlá sa používajú furfural a propán. Istá severoamerická spoločnosť (Pittsburg Plate Glass Company of Milwaukee) robí selektívnu extrakciu furfuralom vo vysokej veži, do ktorej priteká furfural vrchom, rastlinný olej (najčastejšie sójový) asi v prostriedku. Furfural rozpúšťa predovšetkým voľné mastné kyseliny, nenasýtené podiely oleja a steroly, farbivá a fosfatídy, ktoré sa shromažďujú na spodku veže, kým nasýtenější časť oleja sa oddeľuje na vrchu. V prípade, že sa extrahuje olej normálnej akosti, možno nasýtený podiel ihneď dezodorizovať (bez predchádzajúcej neutralizácie a bielenia) a použiť ho na prípravu jedál. Furfuralový extraktor (po odstránení rozpúšťadla vodnou parou) sa obyčajne podrobuje ešte raz extrakcii benzínom, ktorý rozpustí nenasýtený podiel oleja a mastné kyseliny. Tento podiel má

u sójového oleja jódové číslo okolo 170 a používa sa na výrobu fermeže a lakov. Na extrakciu sa berie 7 — 8 násobné množstvo oleja pri teplote okolo 40° C. Selektívna extrakcia propánom (tzv. Solexol proces) sa deje tiež vo vysokých, 12 tanierovými dnami opatrených vežiach, pri teplote 75° C a tlaku 40 atm. Tekutý propán vysráža predovšetkým vitamíny, fosfatidy a farbivá, potom masné kyseliny a nenasýtené triglyceridy, ktoré sa shromažďujú na dne veže; podiel, ktorý obsahuje viac nasytených triglyceridov, oddeľuje sa hore. K normálnemu frakcionaniu sa berie asi 10 násobok tekutého propánu na objem oleja, ale pri získavaní vitamínov z tránov až 100 násobok. Pri tej príležitosti sa treba zmieniť o získavaní vitamínov z rybích tukov pomocou molekulovej destilácie, ktorá sa už najnovšie robí vďaka vývoju vysokovákuovej techniky vo veľkoprevádzkovom meradle.

Oleje a tuky možno zošľachtiť aj esterifikáciou, prípadne preesterifikáciou. Esterifikáciou možno neutralizovať oleje s vysokým obsahom voľných masných kyselín, preesterifikáciou možno zmeniť vlastnosti olejov tým, že sa napr. niektoré nasýtené kyseliny v molekule triglyceridu nahradia nenasýtenou kyselinou. Tieto metódy majú zatiaľ len obmedzený, prípadne lokálny význam. V Taliansku napr. esterifikujú veľké množstvá masných kyselín v olivovom oleji, ktorý získaný extrakciou zvyšku po lisovaní býva veľmi kyslý.

Veľmi významným spôsobom zošľachtenia olejov je hydrogenácia (stuženie), ktorá svojím dezodorizačným efektom umožnila ročne pre ľudskú výživu upotrebiť státisíce ton rybacieho tuku. Technické uskutočňovanie stužovacieho procesu sa v posledných rokoch málo zmenilo. Nepretržité stužovanie sa nemohlo náležite rozšíriť, najmä pre ťažkosť vyrobiť týmto spôsobom selektívne stužený tuk. Úsilie výskumníkov a technikov sa sústreďuje na vplyv izomeračných reakcií, na vplyv teploty, tlaku a katalyzátora, na priebeh stuženia a kvalitu tuku, na katalyzátorové jedy a mnoho pozornosti sa venuje aj možnosti zachovať vitamíny „A“ a „D“ pri stužení tránov. Podľa terajšieho stavu sa oba spomenuté vitamíny, hojne obsiahnuté v pôvodnom rybacom oleji, pri stužení úplne rozrušujú. Sú však máznaky, podľa ktorých by sa aspoň voči teplu odolnejší protirachitický vitamín dal čiastočne zachrániť, keby sa hydrogenácia robila za nižšej teploty. Rozklad vitamínov treba pravdepodobne pripísať skôr na vrub kyslíka, obsiahnutého hoci len vo veľmi nepatrnom množstve vo vodíku. Zatiaľ len teoreticky zaujímavý spôsob katalytickej hydrogenácie vypracoval niekoľko rokov pred druhou svetovou vojnou sovietsky chemik *Лубарский*, ktorý použil namiesto molekulového vodíka etylalkohol alebo butylalkohol, ktorý odštiepuje vodík a oxyduje sa na aldehyd. Hydrogenácia za použitia niklového alebo hliník-niklového katalyzátora za vyššieho tlaku má prebiehať veľmi selektívne.

Pri výrobe margarínu, zdá sa, že nepretržitá výroba tiež pomaly, ale určite prevládne. Jej veľké výhody, ako hygienický, proti vonkajšej infekcii zaistený spôsob práce v uzavretých prístrojoch, malá obsluha, veľký výkon na veľmi malom priestore umiestenej, pomerne jednodu-

chej aparátúry, ďaleko vyvažujú nevýhody, ktoré sa najnovšími konštrukciami už takrečeno stopercentne eliminovaly, ako napr. ťažkosti dosiahnuť v emulgačnom stroji stále rovnakú emulziu, meniť spôsob práce pri rôznych vsádzkach, nemožnosť tzv. vyzrievania margarínu atď. Prvé dánske aparáty na nepretržitú výrobu margarínu našly svoju kulmináciu v najnovších amerických konštrukciách, pracujúcich s tzv. votátormi.

Najstarším spôsobom spracovania olejov a tukov je výroba mydla, ktorá najdlhšie odolala, ba stále ešte odoláva pokroku a nevyvodila dôsledky z poznatkov, ktoré jej veda a technika v takej hojnej miere poskytujú. Kým mechanické spracovanie už uvareného mydla sa v značnej miere zmodernizovalo, samo varenie sa robí bez podstatných zmien aj dnes výlučne empirickým, remeselníckym spôsobom, tak ako pred sto a viac rokmi. Varenie mydla vo veľkých, otvorených kotloch priamou parou, bez miešadla, ako sa to robí podnes i v našich najväčších mydlárňach, udržiavanie teploty po dobu 2 — 3 dní a opätovné rozváranie mydla potrebuje obrovské množstvo zbytočne vynaloženého tepla, ktoré je podľa výpočtu K. L ö f f l a až pätnásobok skutočne na reakciu potrebného množstva. Zmydelnenie je reakciou exotermnou, takže pri varení mydla by malo stačiť pridávať toľko tepla, koľko je potrebné na roztopenie vsádzky a na udržiavanie emulzie v tekutom stave až do ukončenia zmydelňovacieho procesu, asi tak ako pri výrobe mydla poloteplou cestou. Pri dnešnom obvyklom spôsobe varenia nie je, pravda, postarané ani o najdôležitejšiu podmienku urýchlenia zmydelňovacieho procesu, o vytvorenie najužšieho kontaktu fázových povrchov heterogénnej sústavy tuku (masných kyselín) a lúhu (sódy). Pri spomenutom spôsobe varenia mydla nekontrolovateľné množstvo pary sa kondenzuje a nevypočítateľné množstvo vody sa zasa vyparí. V dôsledku toho sa stáva varenie mydla, najmä pokiaľ ide o postupné pridávanie lúhu a vody, empirickou záležitosťou a pokladalo sa dokonca za akési „umenie“. S väčšinou uvedených nedostatkov sa už dávnejšie vyporiadaly novovypracované metódy varenia v uzavretých, väčšinou miešadlami opatrených kotloch, pod tlakom. Hoci tieto systémy pracujú veľmi úsporne a rýchle a medzi iným pri vyššom tlaku umožňujú aj zmydelnenie neutrálnych tukov lacnejšou sódou, zaviedly sa len sporadicky. Príčinu treba hľadať predovšetkým v prislovečnom konzervativizme mydlárov, ktorý zabránil dokonalému prepracovaniu tohto postupu. Definitívny koniec remeselníckeho spôsobu výroby mydla sa však nedá dlho oddaľovať a poslednú ranu mu asi dodá v poslednom čase vypracovaná a v cudzine už vo veľkom meradle uskutočňovaná a osvedčená metóda nepretržitej výroby. Táto sa robí rozličnými systémami. Zatiaľ rozšírenejší je spôsob, podľa ktorého sa tuky alebo masné kyseliny pod tlakom do 20 atm a pri teplote blízko 300° C intenzívne smiešajú s alkáliami. Zmydelnenie nastane priebehom niekoľkých minút, načo sa rozprášením v evakuovaných nádržiach produkt pozbaví glycerínu a nadbytočnej vody, prípadne sa po vychladnutí v rúrových chladičoch ihneď pokrája na konzumné mydlo. Jeden z najznámejších spôsobov nepretržitej výroby mydla, tzv. Clayton Continuous Process, robí zmydelnenie v systéme

tlakových rúr, v ktorých sa teplota smesi tuku a ľúhu postupne zvyšuje na 100, 200 a 300° C. Po dokonalom zmydelnení sa tlak sníži zo 17,5 na 3,5 atm a mydlo sa pretlačí do vákuového kotla, v ktorom po odparení vody a glycerínu ostane suché mydlo. Podobne stupňovito zmydelňuje aj systém Sharpless, ale mydlo sa oddeľuje od spodného ľúhu na odstredivkách. Niektoré nepretržité metódy pracujú bez zvýšeného tlaku a pri teplote, ktorá nepresahuje bod varu (Monsavon a iné). Tieto sa zakladajú na vytvorení čo najdokonalejšej emulzie jemným rozptýlením povrchu tukovej a ľuhovej fázy v tzv. homogenizátoroch. Zmydelnenie je aj pri týchto systémoch veľmi rýchle a dokonalé a možno ho fotoelektricky kontrolovať.

Keď hovoríme o tukoch, mastných olejoch alebo mastných kyselinách, máme na mysli obyčajne len produkty prírodné, rastlinného alebo živočíšneho pôvodu. Nesmieme však zabudnúť, že mastné kyseliny a ich glyceridy sa môžu vyrábať aj synteticky.

Výroba mastných kyselín z uhľovodíkov nie je nového dáta. Už takmer pred sto rokmi sa pripravovali nižšie mastné kyseliny oxidáciou parafínov kyselinou dusičnou. Postupom času sa vypracovalo veľa postupov, viac alebo menej súcich na výrobu mastných kyselín tak z nasýtených, ako aj z nenásýtených uhľovodíkov. Je to konečne aj ľahko pochopiteľné, keď uvážime, že monokarbónové kyseliny líšia sa štruktúrne od uhľovodíkov len svojou karboxylovou skupinou. Z početných preparatívnych metód, ako chlórovanie, nitrovanie, oxidácia kyselinou dusičnou, kyslíčnikmi dusíka, ozónom, atómovým a molekulovým kyslíkom sa ukázal len posledný menovaný spôsob za technicky uskutočniteľný. Nasýtené uhľovodíky sa za vyšších teplôt až podivuhodne ľahko okysličujú vzduchom aj bez katalyzátora, ak vezmeme do úvahy ich známu malú reakčnú schopnosť. Reakcia je silne exotermná a treba ju chladením spomaľovať, inak nastane výbuch a celá látka zhorí na CO₂ a H₂O. Účelným regulovaním prívodu vzduchu a chladením sa získa z uhľovodíkov smes, obsahujúca vedľa mastných kyselín väčšie-menšie percento neoxydovaných uhľovodíkov, oxykyselín, aldehydových a ketónových kyselín, alkoholy, estery, estolidy a niečo dikarbónových kyselín. Reakcia sa robí vo vysokých kolónach pri teplote 110 — 150° C za použitia katalyzátora (mangán, alkalické kovy). Výťažok nasýtených, nerozpustných vyšších mastných kyselín je asi 50 — 60%, nižších 20 — 25%. Zvýšením tlaku a predĺžením reakčnej doby by sa dali dosiahnuť aj vyššie výťažky, ale časť uhľovodíkov by sa preoxydovala na oxykyseliny a rozpadla by sa na nižšie mastné kyseliny. Pri oxidácii parafínov, určených po esterifikácii pre ľudskú výživu, sa udržiava výťažok nasýtených vyšších mastných kyselín len okolo 35% a nezmydelnený podiel sa vracia na oxidáciu. Priebeh oxidácie nie je známy a nie je isté ani to, či kyslík priamo vytlačí vodík z molekuly nasýteného uhľovodíka, alebo či vznikajú nejaké medziprodukty. Toľko je isté, že kyslík nenapadá na konci reťazca stojacu metylskupinu, ale metylénové skupiny vnútri molekuly, v dôsledku čoho sa molekula rozštiepi na dva alebo viac kratších uhlíkových reťazcov a vznikne komplikovaná

smes homológov a izomérov. Pri voľbe surovín na výrobu mastných kyselín bolo treba hľadať také uhľovodíky, ktoré i po oxydačnom štiepení dajú dostatočný výťažok karbónových kyselín s reťazcom od C_{12} do C_{18} , to znamená uhľovodíky s približne dvojnásobným počtom uhľíkových atómov. Pri destilácii hnedého uhlia a dechtových olejov získané množstvo vyšších nasýtených uhľovodíkov pre výrobu nepostačuje. V Sovietskom sväze sa už pred druhou svetovou vojnou spracovali nie bezvýznamné kvantá minerálnych olejov, najmä vazelinový a plynový olej na mastné kyseliny. Tieto minerálne oleje, obsahujúce veľmi mnoho nafténov, dávajú mastné kyseliny, ktoré na vzduchu dostávajú nepríjemný, penetrantný zápach, ktorý sa dá odstrániť len veľmi energickými oxydačnými a adsorpčnými činidlami. Glyceridy týchto mastných kyselín by sa, pravda, nedaly použiť na výrobu jedlých tukov a táto surovina prichádza do úvahy len v takej krajine, ktorá má nadbytok nafty.

Nedostatok vhodných surovín dlho hatil rozšírenie syntetickej výroby mastných kyselín. Východisko sa našlo až tesne pred poslednou vojnou, keď z odpadu pri výrobe benzínu z uhlia podľa metódy Fischer-Tropschovej sa vypracoval pre veľkovýrobu spôsobilý postup na výrobu nasýtených a nenásýtených uhľovodíkov s reťazcom C_1 — C_{50} zo smesi kysličníka uhoľnatého a vodíka v pomere 1:2, pri teplote $200^{\circ} C$, bez zvýšeného tlaku, za použitia kobaltového katalyzátora. Zo smesi týmto spôsobom vyrobených uhľovodíkov sa frakčnou destiláciou vyberie podiel, ktorý sa podľa dĺžky C-reťazca najlepšie hodí na výrobu mastných kyselín s počtom C-atómov 12 — 18. Tento podiel, tzv. parafínový gáč neobsahuje cyklické uhľovodíky, ktoré by po oxydácii viedly k menejcenným produktom, prípadne i zdraviu škodlivým, ale obsahuje určité množstvo parafínov s rozvetveným reťazcom.

Smes mastných kyselín získaných opísanou oxydáciou parafínového gáča sa zbaví nezmydelneného a nezmydeliteľného podielu a podrobí sa frakčnej destilácii. Pri výrobe tukov sa použije prostredná frakcia s reťazcom C_{10} — C_{19} . Esterifikácia sa robí podobným spôsobom ako u prírodných mastných kyselín, zahrievaním s glycerolom za sníženého tlaku na 220 — $230^{\circ} C$ za prítomnosti katalyzátora (Zn, Sn). Pri esterifikácii je dôležité, aby sa získaly prírodným produktom čo najviac podobné miešané triglyceridy, čo sa dosahuje opatrným a pomalým zvyšovaním teploty. Triglyceridy sa rafinujú celkom tak ako prípadné tuky a oleje a môžu sa potom ďalej spracovať na margarín, pokrmový tuk alebo jedlý olej.

Podľa dosť početných publikácií, uverejnených o syntetickom tuku za vojny a najmä po nej, vyrábanom za vojny vo veľkom v Nemecku, mal tento farbu jasnožltú, chuť a vôňu úplne neutrálnu, bod topenia 30 — $34^{\circ} C$, za normálnej teploty konzistenciu sadlovú až lojovú. Jeho odolnosť oproti oxydačným vplyvom, ako aj celková trvanlivosť boly väčšie než u prírodných tukov. Rôzne potraviny, pripravené s týmto tukom, nedaly sa vraj vôbec rozoznať od jedál, pripravených prírodným tukom. Fyzikálne a chemické konštanty syntetického tuku nevykazujú

nijaké pozoruhodnejšie výkyvy oproti prírodným tukom z prevažne nasýtených mastných kyselín.

Medzi prírodným a syntetickým tukom je však predsa len veľký rozdiel. Predovšetkým syntetické tuky obsahujú asi 50% mastných kyselín s nepárnym počtom uhlíkových atómov, kým takáto kyselina (kyselina izovalerová) sa zistila u prírodných tukov len v tuku delfínov. Obsahujú ďalej mastné kyseliny s rozvetveným reťazcom, ktoré sa v prírodných tukoch taktiež nevyskytujú. Obsah mastných kyselín s rozvetveným reťazcom závisí od druhu použitých surovín a od spôsobu práce, ale na ich kvantitatívne stanovenie nemáme dosiaľ spoľahlivé analytické metódy. Nezmydeliteľná časť syntetických tukov (okolo 0,5%) obsahuje vyššie uhľovodíky, alkoholy a ketóny, prirodzene však neobsahuje podružné súčiastky prírodných tukov, ako steroly, vitamíny, lipochrómy.

Pokiaľ ide o fyziologické účinky syntetických tukov, vykonaly sa veľmi početné kŕmne skúšky a výsledky pokusov nemeckého zdravotníckeho úradu boli vonkoncom uspokojivé. Podľa týchto straviteľnosť je 92%, kalorická hodnota je taká ako u prírodných tukov (9,2 kcal). Lipolyza v žalúdku a črevnom trakte prebieha absolútne normálne, výmena ostatných látok sa nenarušila, respiračný koeficient a pomer C : N v moči vykazovali tie isté hodnoty ako pri podávaní prírodných tukov.

Normálne prebiehajúcu resorpciu a neškodnosť mastných kyselín s nepárnym počtom uhlíkových atómov dokázali aj iní bádatelia. Napr. Appel, Böhm, Keil a Schiller predĺžili reťazec z kokosového tuku získaných mastných kyselín o jednu CH_2 skupinu a mnohými, na niekoľkých generáciách zvierat urobenými kŕmami skúškami nezistili nič abnormálneho. Naopak už niekoľko rokov pred druhou svetovou vojnou sa zistil terapeutický účinok glyceridov undecylovej a tridecylovej kyseliny u diabetikov. Spaľovanie tuku v ľudskom organizme po hydrolyze na mastné kyseliny a glycerín prebieha tak, že mastné kyseliny podľa Knopa a zoxylujú sa prevažne na beta atóme za vzniku kyseliny octovej a kyseliny postupne o 2C-atómy kratšej. U ľudí onemocnených na cukrovku nenastane úplný rozklad mastných kyselín, ale sa zastaví pri kyseline maslovej, pričom prechodne vzniká oxykyselina maslová, acetyloctová a acetón s ťažkým toxickým účinkom. Pri odbúrání mastných kyselín s nepárnym počtom C-atómov podľa spomenutého pravidla nemôže prirodzene vzniknúť maslová kyselina, ale len propiónová. Po podávaní syntetických mastných kyselín s nepárnym počtom C-atómov diabetikom skutočne poklesol v moči obsah acetónu až o polovicu.

Naproti tomu neškodnosť tukov, obsahujúcich mastné kyseliny s rozvetveným reťazcom, nie je nijako dokázaná, naopak je pochybná. Kým nemecké publikácie, uverejňované za vojny, boli v tomto smere veľmi optimistické, po vojne prevládajú varovné hlasy (za vojny asi vyššími miestami potlačené) odporúčajúce opatrnosť. Normálne odbúravanie rozvetvených mastných kyselín je hatené alkylovými skupinami, v dô-

sledku čoho nastane okysličovanie na oboch koncoch molekuly a tvorenie dikarbónových kyselín, vylučovaných v moči (diacédúria). V depotovom tuku zvierat, krmených tukom, ktorý obsahoval kyseliny s rozvetveným reťazcom, našlo sa skutočne veľmi málo izokyselín.

O výrobných nákladoch syntetických tukov sa ešte málo uverejnilo; sú však zrejme veľmi vysoké. Cena 1 tony r. 1938 bola 741 mariek. Pri výrobe syntetickej pohonnej látky podľa metódy Fischer-Tropschovej odpadá asi 6% parafínového gáča, z ktorého sa vyrobí približne jedna tretina syntetického tuku.

Pre katastrofálny nedostatok tukov vyrábali v Nemecku už za prvej svetovej vojny menšie množstvo syntetického tuku, v druhej už značné množstvá. Len továreň vo Wittene (Porúsko) vyrábala denne 20 ton. Okrem prechodnej miestnej núdze nie je však vôbec pravdepodobné, že by sa jeho výroba v dohľadnom čase vo väčšom meradle rozšírila. Dôvod nie je v tom, že sa jeho nezávadnosť ešte dostatočne neprekázala a že výrobné náklady zatiaľ prevyšujú cenu prírodných tukov, ale v tom, že poľnohospodárstvo, ak nie je narušované vojnami, v dohľadnom čase iste bude vedieť zabezpečiť pre výživu potrebné tuky. Naproti tomu výroba syntetických mastných kyselín, určených na technické účely, predovšetkým na výrobu mydla, má veľkú budúcnosť. Ich výroba je žiadateľná už preto, lebo tým by sa uvoľnilo na prípravu jedál veľké množstvo tukov, takých tukov, ktoré sa nateraz používajú na technické účely.

Presne vymedzený čas tejto prednášky prirodzene nedovolil vyčerpať predmet ani do šírky ani do hĺbky; to však nebolo ani účelom tohto referátu. Usiloval som sa len poukázať na niektoré vývojové možnosti a tendencie, ktoré môžu byť užitočné našim výskumníkom, technikom a novátorom a môžu ich inšpirovať pre ďalšiu prácu, ktorá, dúfam, prispeje v nemalej miere k rozvoju a zhospodárneniu tohto dôležitého výrobného odvetvia.

LITERATÚRA

1. Tučunikov, Juchnovskij, Markman, *Technologie pererobotki žirov*, Moskva 1950.
2. Bailey A. E., *Industrial oil and fat products*, New York 1945.
3. Hefter-Schönfeld, *Fette und Fettprodukte*, Wien.
4. Hilditch T. P., *The industrial chemistry of the fats and waxes*, London 1947.
5. Pardun H., *Seifen, Oele, Fette, Wachse* 74, 2 (1950).
6. *Chimia* 4, 252 (1950).
7. *Chimia* 5, 1 (1951).