

Otázky *trans*-izomérov mastných kyselín z pohľadu hydrogenácie a vlastností katalyzátorov

VÁCLAV KOMAN

Súhrn. Uvádza sa prehľad o stave poznatkov závislosti parciálnej katalytickej hydrogenácie, resp. hydrogenačných katalyzátorov z pohľadu tvorby najmä geometrických *trans*-izomérov. Ich prítomnosť v jedlých tukoch je obdobne, ako bola kyselina eruková, predmetom rozsiahlej a dlhšie trvajúcej diskusie.

Zdôrazňuje sa potreba systematickej kontroly biologickej hodnoty jedlých tukov, ako aj úprava terajších a zavádzanie nových technológií. Komplexnosť štúdia izomérov mastných kyselín dopĺňajú otázky úrovne kontrolných metód aplikovateľných priamo v podmienkach priemyselnej praxe.

Z derivátov mastných kyselín (MK) — lipidov — sú triacylglycerolové (TAG) tuky a oleje v prírode najrozšírenejšie. Okrem toho, že sú neodmysliteľnou súčasťou výživy človeka s relatívne najvyšším známym množstvom v látkovej premene uvoľniteľnej chemickej energie, sú najmä rastlinné oleje aj nosičmi nevyhnutných polyénových mastných kyselín (PMK) — esenciálnych mastných kyselín (EMK) a v tuku rozpustných vitamínov. Pri súčasnom priemyselnom spôsobe výroby jedlých tukov so začleneným procesom parciálnej katalytickej hydrogenácie (PKH) vitamíny a esenciálne mastné kyseliny nielen zanikajú, ale stužené tuky a oleje sa stávajú nositeľmi niektorých nových polohovo i priestorovo (geometricky) zmenených izomérov nenasýtených mastných kyselín (NaMK), t. j. polohových (PI) a geometrických (GI) izomérov, ktoré sa v prírode nevyskytujú vôbec alebo iba veľmi málo. V rozhodujúcej miere sa v prírode vyskytujú iba *cis*-konfigurácie. Z *trans*-izomérov (TI) prakticky najvýznamnejšou je kyselina *trans*-9-oktadecénová — kyselina elaidová.

Prehľad poznatkov o problémoch, vlastnostiach, skladbe a výrobe jedlých tukov uvádza práca [1]. Naša práca sa zameriava na konkrétnejšie súvislosti

Doc. Ing. Václav Koman, CSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

procesu parciálnej katalytickej hydrogenácie a tvorby izomérnych produktov, najmä geometrických *trans*-izomérov z pohľadu druhov a vlastností katalyzátorov a ich kvalifikovania. Biologická a technologická špecifita *trans*-izomérov sa stali takými významnými, že každý nový katalyzátor, ktorý sa overuje v súvislosti s možnosťami hydrogenácie rastlinných olejov, okrem jeho hlavných parametrov — selektivity a aktivity — sa nevyhnutne testuje aj na potenciálnu schopnosť tvoriť, či netvoriť *trans*-izoméry.

Prehľad

Parciálna katalytická hydrogenácia (PKH) triacylglycerolových (TAG) tukov a olejov je jedným z najstarších a najvýznamnejších technologických procesov, ktorý sa využíva pri chemickej úprave jedlých tukov. Sú to prinajmenšom tri hľadiská a požiadavky, ktoré si vynucujú priemyselný proces PKH [2]:

1. Svetová produkcia kvapalných olejov prevyšuje možnosť ich spotreby a v prírode sa vyskytujúce pevné tuky nestačia kryť požiadavky.

2. Procesom PHK sa zvyšuje stabilita proti autooxidácii a umožňuje sa distribúcia až po spotrebiteľa bez straty akosti. Svetový trh je najviac zásobený kvapalnými rastlinnými olejmi (sójový a repkový olej), ktoré obsahujú menej stálu kyselinu linolénovú [3].

3. Výroba mäkkých emulgovaných tukov (margarínov) na chladené uchovávanie a skladovanie závisí od starostlivého spôsobu vedenia procesu PKH, prípadne preesterifikácie. Také materiály majú vysoký obsah kyseliny linoleovej, t. j. viac ako 50 % z celkove zastúpených mastných kyselín.

PKH sa všeobecne charakterizuje ako priama adícia vodíka na dvojité väzby nenasýtených mastných kyselín s cieľom premeniť kvapalné oleje na polopevné plastické tuky [4]. Pre tento cieľ a smer využitia stužených tukov (t. j. výroba šorteningov a margarínov) je prípadné uplatnenie totálne stužených tukov nepotrebné. Treba dodať, že počas parciálneho zníženia nenasýtenosti sa vyskytuje aj tvorba geometrických [3—5] a polohových izomérov [3, 4, 6, 7], výsledkom čoho je veľmi zložitý produkt, resp. zmes MK. Preto je potrebná nejaká miera, ktorá by objektivizovala a charakterizovala takéto komplexné zmesi PKH, a tou je selektivita.

V minulosti boli určité nejasnosti v otázke špecifikovania a definovania pojmu selektivita. Mattie [4] zistil, že PKH je jednoducho selektívna v tom zmysle, ak vodík má tendenciu viazať sa najprv na najviac NeMK. Selektívna PKH rezultuje v mäkkom produkte a s nízkym jódovým číslom (JČ) alebo v produkte

so zvýšenou hodnotou teploty topenia (t. top.), teploty zákalu alebo teploty tuhnutia (t. tuhn.). Albright [7] definuje selektivitu ako jednoduchý pomer reakčných rýchlostí hydrogenácie kyseliny linolovej porovnanou s hydrogenáciou kyselinou olejovou. Táto definícia bola prijatá normatívne a nazvaná selektiva I alebo S_I [8].

Coenen [3, 9] uviedol tri koncepcie selektivity: a) selektivitu I, b) špecifickú izomerizáciu a c) selektivitu triacylglycerolov (TAG). Selektivitou I charakterizuje stupeň preferencie hydrogenácie kyseliny linolovej pred kyselinou olejovou a je definovaný ako pomer ich rýchlostných konštánt, t. j. k_2/k_1 . Vysoká selektivita poukazuje na postupnú premenu kyseliny linolovej na olejovú ešte pred výraznejšou zmenou koncentrácie kyseliny stearovej [3, 7, 10, 11]. Treba poznamenať, že tento typ selektivity možno uplatniť aj pri hydrogenácii kyseliny linolénovej na olejovú cez kyselinu linolovú [10—12]. Špecifická izomerizácia je výraz pre pomer hodnoty *trans*-izomérov k hodnote odstránených (eliminovaných) dvojitych väzieb [3]. Zväčšený pomer špecifickej izomerizácie indikuje vysokú tvorbu a podiel *trans*-izomérov. Selektivita TAG meria rozsah, v ktorom tri acyly NeMK v tej istej molekule TAG sú hydrogenované nezávisle. Nízka selektivita TAG svedčí, že stužený produkt obsahuje vysoký podiel tristearínu. Dodatočne Albright a spol. [13] definovali izomerizačný index ako pomer rýchlosti geometrickej izomerizácie k rýchlosti hydrogenácie. Vysoká koncentrácia *trans*-izomérov v stuženom tuku by mali tento index zvyšovať.

Pojem elektivity ako postupné nasycovanie dvojitych väzieb v NeMK podľa reaktivít uvažoval Koman v [14, 15] a neskôr termíny „primárna“ a „sekundárna“ selektivita pre rozlíšenie adičnej reakcie vodíka na dvojité väzby NeMK od tvorby a množstva geometrických *trans*-izomérov v [16].

Faktory, ktoré ovplyvňujú, resp. podmieňujú selektivitu procesu PKH, širšie charakterizujú práce [3, 4, 9, 10, 17—21]. V procese PKH tie faktory, ktoré znižujú koncentráciu vodíka v blízkosti povrchu katalyzátora, budú zvyšovať selektivitu I a aj špecifický izomerizačný pomer [3]. Zistilo sa, že selektivita polynenasýtených MK, ktoré sú silnejšie viazané na povrch katalyzátora ako monoénové MK, vzrastá [22, 23].

Coenen [3] uviedol, že rozhodujúci môže byť aj druh — typ MK obsahujúcej povrch katalyzátora, ktorá sa bude prednostne viazať jednou dvojitou väzbou. Vysoká koncentrácia rozpusteného vodíka sa združuje vo vysokej obalovej vrstve povrchu katalyzátora s adsorbovaným vodíkom. Predpokladalo sa, že vysoká vrstva vodíka má za následok rýchlu hydrogenáciu adsorbovaných dvojitych väzieb a potom nízku selektivitu. Naopak, pri nízkej obalovej vrstve vodíka môže adsorbovaný linoleát odštiepiť vodíkový atóm zo svojej reaktívnej metylénovej skupiny a tak sa viazať na povrch katalyzátora troma atómami vodíka. Predpokladalo sa, že toto umožňuje viazanie druhej dvojitej väzby

na povrch katalyzátora a narastanie sily väzby linolátu pred olejátom. Dôsledkom toho je vzrast selektivity.

Katalyzátory, ktoré sú pre proces PKH triacylglycerolových tukov a olejov determinujúce, možno v súčasnosti uvažovať a porovnávať v podstate v dvoch základných skupinách, a to ako :

1. heterogénne katalyzátory: a) obsahujúce nikel, b) obsahujúce meď, c) obsahujúce kovy skupiny platiny, d) iné katalyzátory, príp. spôsoby ich použitia :

2. homogénne katalyzátory.

Heterogénne katalyzátory. Pri heterogénnej katalýze v procese PKH sú najčastejšie používané reagujúce zložky — olej a vodík — v rôznych fyzikálnych stavoch, ako aj katalyzátor [4]. Katalyzátor, na povrchu ktorého sa uskutočňuje hydrogenačná reakcia, je pevný a v reakčnom prostredí suspendovaný a udržiavaný miešaním. Povrchové javy sú preto na úrovni najvyššej dôležitosti. Johnson [24] klasifikoval katalyzátorové kovy podľa orientácie a obsadenia *d*-orbitov na 4 triedy :

I. Mo, W :

II. Rh, Ir, Ru, Os, Ti, Re :

III. Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au :

IV. Zn, Ga, Cd, In, Ge, Sn, Pb.

Katalyzátory obsahujúce nikel. Ukázalo sa, že selektívnym odstránením zvyškov kyseliny linolénovej sa stabilita vône a farby sójového oleja zvýšila [11, 25, 27, 28]. Patent na selektívnu PKH sójového oleja uviedol Durkee [27] roku 1944: prakticky odvtedy sa zaznamenáva rozvoj selektívnej hydrogenácie v oblasti jedlých tukov.

Nikel ako katalyzátor v procese PKH rastlinných olejov pri výrobe jedlých tukov sa stal predmetom voľby a preferencie predovšetkým pre svoju nízku cenu a nízku inertnosť proti oleju a pre svoje neoxidatívne vlastnosti. Ako katalyzátor má však nikel aj niektoré negatíva [3]. Selektivita pri jeho použití je relatívne menšia, prípadne úplná je iba vtedy, ak sa použijú extrémne pracovné podmienky, t. j. že Ni-katalyzátor uprednostňuje redukciu kyseliny linolénovej pred linolovou pomerne slabo. Preto sa potom musí na zníženie hladiny kyseliny linolénovej na požadovanú mieru v procese PKH rastlinných olejov „obetovať pomerne veľa z esenciálnej kyseliny linolovej“. Súčasne s tým sa však tvorí aj výraznejšie množstvo *trans*-izomérov.

Pri rovnakých koncentráciách Ni a podmienkach miešania, ale pri nízkej teplote a zvýšenom tlaku, prebehla PKH sójového oleja neselektívne [28]. Obsah kyseliny linolénovej v oboch prípadoch klesol pod 2 %. Pri vyššej teplote a nižšom tlaku — pri selektívnom priebehu PKH — sa obsah kyseliny stearovej nezvýšil. Obsah *trans*-izomérov bol však v selektívne stuženom tuku vyšší ako v neselektívnom.

Priemyselné katalyzátory sú vo všeobecnosti kovy, ktoré sú v oxidovanom stave dispergované na veľkých a členitých povrchoch nosičov: hliniek, kremeliny alebo hlinítokremičitanov a potom in situ na nich vyredukované. Typickým katalyzátorovým systémom pre PKH rastlinných olejov je vyredukovaný Ni a ten potom za neprítomnosti vzduchu rozptýlený do vysokostuženého tuku. V tomto systéme hrá nosič mimoriadnu úlohu určujúcu reakčnú špecifickosť katalyzátora [29], čo zjavne súvisí s veľkosťou kryštálov, resp. kryštálovej mriežky Ni. Spôsob prípravy katalyzátora, zrnitosť nosiča, jeho porozita, veľkosť pórov a ich distribúcia sa ukázali byť v súvisi so selektivitou PKH veľmi dôležité [4, 11, 30, 31].

Koritala a Dutton [32] pripravili viaceré zmesné katalyzátory so základom Ni a vypracovali ich selektívnohydrogenačné charakteristiky na redukcii kyseliny linolénovej v sójovom oleji. Pridanie paládia, medi, chrómu alebo platiny do hodnoty 2 % zlepšilo vlastnosti katalyzátora, najmä aktivitu. Práce sovietskych a maďarských pracovníkov [33, 34] ukázali, že prvý, iniciačný stupeň Ni-Cu katalyzátora v slnečnicovom oleji má za následok selektívnu hydrogenáciu kyseliny linolovej na olejovú, avšak za súčasnej intenzívnej tvorby *trans*-izomérov. Druhý stupeň už má za následok neselektívnu hydrogenáciu, t. j. narastanie obsahu kyseliny stearovej. Podmienky pre optimálnu selektivitu Ni-katalyzátora zosilneného paládiom, ródium a ruténium určili ďalší autori [35–37].

Viaceri autori študovali tzv. konjugáciu hydrogenáciu, t. j. takú, pri ktorej z alkoholov uvoľnený vodík reaguje s dvojitou väzbou MK bez prechodu do plynného stavu [38–42]. Z ich výsledkov so slnečnicovým a podzemnicovým olejom a Ni-katalyzátorom za prítomnosti primárnych a sekundárnych alkoholov vyplynulo, že primárne alkoholy selektivitu kyseliny linolovej znižovali a že selektivita závisela od začiatkovej nenasýtenosti oleja v prítomnosti sekundárneho alkoholu. Podľa toho slnečnicový olej s JČ 114,5 vykazuje väčšiu selektivitu ako podzemnicový olej s JČ 93,3. Čo sa týka druhu a typu alkoholu, k odlišným výsledkom dospeli vo svojej práci Fukuzumi a spol. [43]. Charabarty a kol. [44] zistili pri hydrogenácii konjugovaných triénov tungového oleja Ni-katalyzátorom, že výsledky s etanolom boli selektívnejšie ako s 2-propánolom.

Albright a kol. [45] zistili, že opakované používanie Ni-katalyzátorov má za následok pokles ich aktivity a v dôsledku toho aj pokles schopnosti kyseliny linolovej koncentrovať sa na povrchu takéhoto katalyzátora. K podobným záverom dospeli aj Koman a spol. [46] zistením, že Ni-katalyzátor už pri treťom použití je celkom neaktívny. To umožnilo predpokladať, že takáto strata aktivity má za následok možnosť zvýšiť koncentráciu vodíka na povrchu katalyzátora, čo podmieňuje pokles jeho selektivity [5, 18, 45, 47]. Spolu s tým sa uvádza aj súčasná rýchla tvorba *trans*-izomérov. Z toho vidieť, že vysoká selek-

tivita a tvorba *trans*-izomérov môžu byť nevyhnutným dôsledkom tvorby kongugovaných diénov na samom začiatku PKH rastlinných olejov [48].

Katalyzátory obsahujúce meď. Vzhľadom na to, že kyselina linolénová je príčinou veľkej skladovacej nestálosti olejov, najmä sójového a repkového, vyvíjali sa alternatívne hydrogenačné katalyzátory, ktoré by preferenčne redukovali kyselinu linolénovú, t. j. boli selektívnejšie. Tak bol roku 1963 patentovaný prvý katalyzátor s obsahom medi [49].

Čistá meď, resp. čisté Cu-katalyzátory sú v porovnaní s Ni-katalyzátormi menej aktívne. Popritom sú oveľa ľahšie deaktivované rôznymi inhibítormi, čím sa znižuje aj ich selektivita [3]. Opakované použitie nie je vôbec možné, preto je ich potreba 5—10-krát vyššia ako v prípade Ni-katalyzátora. Stabilita chuti a vône Cu-katalyzátorom sa ukázala lepšia ako Ni-katalyzátorom. To podnietilo vývoj zmesných Cu-katalyzátorov.

Porovnávala sa hodnota prednostnej hydrogenácie kyseliny linolénovej Cu-katalyzátormi a Ni-katalyzátormi v zameraní na stabilitu vône, ako aj zachovanie vysokého obsahu esenciálnej kyseliny linolovej v jedlých tukoch [50]. Zistilo sa, že sójový olej, hydrogenovaný na obsah 2 % kyseliny linolénovej, obsahoval pri použití Ni-katalyzátora iba 28 % kyseliny linolovej oproti 49 % v prípade použitia Cu-katalyzátora. Zároveň sa zistilo, že premytím hydrogenovaného oleja kyselinou fosforečnou sa eliminuje zvyškový obsah medi až pod 0,1 mg.kg⁻¹, čím sa inhibuje pôsobenie medi pri autooxidácii, resp. kazení jedlých tukov.

Najštudovanejšími boli zmesné Cu-Cr-katalyzátory. Popescu a kol. [51] pozorovali, že viaceré Cu-katalyzátory majú vyhovujúcu selektivitu so schopnosťou produkovať stužneniny sójového oleja s hodnotami 12—25 % kyseliny linolovej a 60—70 % monocérov. Koritala a Dutton [52] pomocou komplexu chromatografických a iných fyzikálnochemických metód zistili, že polohy dvojítých väzieb *cis*-monoocérov sa po hydrogenácii sóje Cu-Cr-katalyzátorom nachádzali výlučne medzi 9. a 10. uhlíkom, kým pri *trans*-izoméroch boli polohy dvojítých väzieb predovšetkým v polohách 10 a 11. Kyselina linolová obsahovala 86—92 % pôvodnej *cis*, *cis*-formy s relatívne malými množstvami GI *cis*, *trans*- a *trans*, *trans*-konjugovaných diénov i diénov s polohami dvojítých väzieb vzdialenejších o viac ako o jednu metylénovú skupinu. Zmeny polôh dvojítých väzieb v priemyselne hydrogenovanom slnečnicovom oleji a s komerčným Ni-katalyzátorom uvádzajú vo svojej práci Koman a Balogh [54].

Pri PKH metyllinoleátu a jeho viacerých izomérov [55] Cu-Cr-katalyzátorom sa ukázalo, že tento katalyzátor redukuje monoény iba vtedy, ak je dvojité väzba umiestnená vedľa karboxylovej skupiny. Diény s dvojítmymi väzbami v izolovaných polohách sa nehydrogenovali, najľahšie reagovali konjugované diény.

Zloženie produktov PKH trilinoléinu pri použití Cr-katalyzátora a Ni-kata-

lyzátor porovnali Kirschner a Lowrey [56]. Zistili, že Cr-katalyzátor tvorí menej diénových izomérov a viac moncénov najmä v *trans*-konfiguráciách a pritom vôbec nijaké saturáty. Uviedli aj to, že mednaté katalyzátory hydrogenujú polyénové MK tak, že tvoria prednostne ich konjugované medziprodukty. Usúdilo sa preto, že vysoká selektivita kyseliny linolovej pomocou mednatých katalyzátorov je determinovaná väčšou konjugáciou triénov ako diénov.

Zaujímavé pozorovanie uvádzajú Tjutjunnikov a kol. [57] z prác s Cu-CuSiO₃-katalyzátorom. Tento katalyzátor prejavil väčší vplyv na redukcii druhej dvojitej väzby v kyseline linolovej v porovnaní s použitím Ni-Cu-katalyzátora. V inom prípade Moulton a spol. [58] potvrdili uskutočniteľnosť hydrogenácie sóje v priemyselných podmienkach s 0,1—0,5 % Cu-Cr-katalyzátora už pri teplote 115 °C a tlaku 3,0 kPa s dobrou selektivitou.

Katalyzátory obsahujúce kovy platinovej skupiny. Ide o známu skupinu prvkov, ako sú ruténium, ródium, paládium, osmium, irídium [59]. Riesz a Weber [60] stanovili, že selektivita C_{18:3} katalyzátormi obsahujúcimi Pr, Pd a Rh pri PKH sójového oleja je väčšia ako Ni-katalyzátorom: rovnako i tvorby *trans*-izomérov. Scholfield a kol. [61] zas uviedli, že selektivita metyllinoleátu Pt-katalyzátorom pri 20 °C a atmosférickom tlaku je menšia, resp. vzniká viac saturátov ako bežným Ni-katalyzátorom pri 140 °C. Tvorba *trans*-izomérov, ako aj polohových izomérov Pt-katalyzátorom bola však menšia.

Koritala a kol. [62] hydrogenovali alkalicky izomerizovaný (konjugovaný) metyllinoleát týmito katalyzátormi: Ni, Pd, Pt, Cu-Cr. Zistili, že všetky katalyzátory s výnimkou Pt hydrogenovali konjugát 1 až 18 razy rýchlejšie ako nekonjugovanú formu kyseliny linolovej. Pri 60 °C Pt-katalyzátor nevykázal nijakú aktivitu, konjugovaný dién však reagoval s Pt-katalyzátorom 4 razy rýchlejšie ako pôvodný nekonjugovaný izomér pri 150 °C. Z práce vyplynulo aj to, že katalyzátory Pt a Pd redukovali konjugované triény priamo na monoény.

Koritala [63] v ďalšej práci zistil, že pri PKH konjugovaných linoleátov Pd-katalyzátormi a Pt-katalyzátormi vzniká 44—69 % 9- a 11-*trans*-monoénov, kým 9- a 12-*cis*-izoméry tvorili iba 20—26 % podiel.

V laboratórnych podmienkach bol Pd-katalyzátor 30 až 100 razy aktívnejší ako Ni-katalyzátor [64, 65]. To znamená, že by sa pri PKH rastlinných olejov vyžadovali iba veľmi malé množstvá Pd. V súvislosti s tým by sa museli vyriešiť mnohé otázky, ktoré by súviseli s jeho regeneráciou. Priemyselná aplikácia katalyzátorov kovov skupiny platiny je obmedzená z ekonomických dôvodov [66].

Iné katalyzátory, prípadne spôsoby použitia. Doteraz uvádzané aplikácie hydrogenačných katalyzátorov sa vzťahovali na spôsoby, keď je katalyzátor rozptýlený priamo v oleji a v diskontinuitnom reaktore, resp. reaktore vsádzkového typu. Mukherjee a kol. [67] navrhli pre PKH sójového oleja konti-

nuálne zariadenie. Zariadenie je situované vertikálne so stacionárnym katalyzátorom umiestneným na pevnom lôžku, cez ktorý preteká hydrogenovaný olej. Ako stacionárne katalyzátory sa študovali tabletované výrobky obsahujúce Raneyov Ni, redukovaný Ni, redukované Pd, Cu-Cr v prídavku do granulátov Raneyovho typu, ako sú Ni-Cu, Cu-Al, Pd-Al, Cu-Cr-Al po aktiváciách alkáliami. Uvádza sa ich široké spektrum aktivity a selektivity, ako aj tvorby *trans*-izomérov. Výhody takéhoto usporiadania PKH rastlinných olejov sú v extrémne vysokej reakčnej rýchlosti a v tom, že finálne produkty sú prakticky bez stôp katalyzátora a použitia filtrácie. Napriek tomu nenašiel tento spôsob doteraz väčšie priemyselné uplatnenie. Návrhy na priemyselné uplatnenie kontinuálnej PKH podali u nás Zajíc a kol. [103].

Zvláštnym typom sú a špecifické určenie môžu mať katalyzátory obsahujúce striebro alebo zlato. Tak nedávno bol patentovaný zmesný Ni-Ag-katalyzátor pre PKH sójového oleja [68]. Okrem toho, že dobre stabilizuje farbu a vôňu oleja, je tento katalyzátor pozoruhodný ešte tým, že pri jeho použití tvorba *trans*-izomérov spravidla nepresahuje 15 % celkových MK. Overenie prípravy takéhoto katalyzátora, ako aj jeho vplyv na tvorbu *trans*-izomérov uvádza práca [74].

Poznatky o zlatých katalyzátoroch, ktoré netvorí nijaké pozorovateľné množstvo *trans*-izomérov a ktorými sa redukujú triény a diény na monoény bez tvorby celkom nasýtených MK, uvádzajú práce [75, 76]. Tieto katalyzátory by mohli byť vhodné na PKH špeciálnych jedlých tukov. Špeciálny zmesný Cu-Cr-Mn-katalyzátor pre selektívne hydrogenácie vysoko nenasýtených rybích olejov uviedli Shimamura a kol. [72].

Ukázalo sa, že suspendovanie katalyzátora do vrstvy selektívneho rozpúšťadla v danom dvojfázovom systéme olej—rozpúšťadlo, môže mať za následok prednostnú hydrogenáciu nenasýtených derivátov mastných kyselín a zvýšenú selektivitu PKH [73—75]. V takomto systéme prechádzajú viac nenasýtené TAG do vrstvy rozpúšťadla, kým v rozpúšťadlovej vrstve vytvorené nenasýtené produkty budú mať snahu spätného pohybu do olejovej vrstvy. Dimetylformamid ako selektívne rozpúšťadlo použili Koritala a Dutton [75], keď pracovali s 5 % Pd ako katalyzátorom na kyslíčniku hlinítom. Zvýšená selektivita je nezávislá od teploty i koncentrácie katalyzátora. Podobné vlastnosti a vplyvy sa zaznamenali aj pri použití furfuralu, acetonitrilu, tetrametylmočoviny a trimetylfosfátu. Goledova a kol. [76] hydrogenovali v roztoku etanolu s Pd ako katalyzátorom na kyslíčniku hlinítom sójový a ľanový olej už pri teplote 60 °C a atmosferickom tlaku. Bavlníkový olej v zmesi rozpúšťadiel etanol—hexán a pri použití vysoko zmesného Al-Ni-Cu-katalyzátora s prídavkom germánia hydrogenovali Nazarova a Kancepolskaja [77]. Výsledkom bola zvýšená hydrogenačná rýchlosť a relatívne menší stupeň izomerizácie.

Mazurení a Murase [78, 79] opísali pozoruhodný spôsob PKH v rozpúšťadle

hexánu pri atmosferickom tlaku a pri nízkej teplote -20°C katalyzátorom Zieglerovho typu, t. j. acetylacetonátom Ni s trietylaluminátom.

Homogénne katalyzátory. Homogénna hydrogenácia, zjednodušene povedané, je taký typ reakcie, pri ktorej katalyzátor aj reaktant — olej — sú v rovnakom, t. j. kvapalnom skupenstve [4]. V takomto systéme katalyzátor pôsobí vo forme individuálnych molekúl, ktoré sú ľahko, rovnomerne a jednotne rozpätlené v oleji. Týmto sa stávajú povrch katalyzátora a jeho štruktúra zanedbateľnými. Odpadajú preto aj sorpčné a desorpčné, ako aj difúzne procesy a odpory proti prenosu hmoty, ktoré sú charakteristické pri príprave heterogénnej PKH.

Frankel a kol. [80, 81] opísali homogénnu PKH sójového oleja pri 180°C a tlaku 2,3 MPa pentakarbonylom železa ako katalyzátorom. Zistili, že triény sa zredukovali bez zvyšku, kým koncentrácie monoénov v kyseline stearovej sa výraznejšie nezvýšili a že tvorba konjugátov a *trans*-izomérov bola značná. Pri rôznych podmienkach PKH sójového oleja s oktakarbonylom kobaltu ako katalyzátorom sa nepozorovala nijaká aktivita linoleátu ani nijaká zmena monoénov na saturáty [82]. Komplexy karbonylov chrómu s metylbenzoátom alebo benzénom mali za následok selektívne procesy PKH a výhodu v tom, že monoény sa tvorili takmer výlučne *cis*-konfiguráciami [83]. Toto je žiadúce pri príprave stolových olejov, ktoré musia zostať nezakalené aj pri nižších teplotách [84]. Stereoselektívnu vlastnosť tetrakarbonylu chrómu využili Frankel a kol. [85] pri príprave „syntetických olejov“ — olivového a kakaového masla zo sójového, slnečnicového a bavlníkového oleja.

Na možnosť dvojstupňového priblíženia sa k selektívnej hydrogenácii nenасыtených MK poukázali Bennet a kol. [86]. Prvý stupeň má za následok selektívnu konjugáciu dvojitych väzieb — katalyzované *t*-butoxidom draselným. V druhom stupni dochádza k vlastnej hydrogenácii konjugovaných systémov katalyzátorom chrómtrikarbonylfenantrenu, ktorý je špecifický pre reakciu konjugovaných systémov. Získali sa stuženiny s vysokým obsahom kyseliny olejovej, s nízkym obsahom kyseliny linolénovej a linolovej a bez akejkoľvek kyseliny stearovej.

Vlastnosti kyseliny chloroplastičitej s cínom(II) pri PKG študovali Bailar a Itatani [87]. Zistili, že obsah nekonjugovaných diénov a triénov v sójovom oleji klesol, kým monoény a konjugované *cis*, *trans*- a *trans*, *trans*-diény vzrástli, kyselina stearová sa pritom netvorila. V prípade použitia kyseliny tetrachlorplatičitej a hexachlorplatičitej v zmesi s SnCl_2 však obsah kyseliny stearovej už výraznejšie vzrástol.

Mechanizmus pre homogénnu hydrogenáciu s $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ a $(\text{SnCl}_3)_2\text{H}$, ako aj štruktúry pre molybdénové katalyzátory homogénneho typu a ich zmeny pri homogénnej PKH naznačil Bailar [88]. Komplexy paládia obsahujúce trifenylfosfín a trifenylarzín, ktoré sa ukázali účinnými pri PKH sójového oleja, opisuje ďalšia práca [89]. Z výsledkov vyplýva prednostná *trans*-konfigurácia

nenasýtených MK, konjugácia diénov a selektivita polyénov na monoény bez ich ďalšej premeny na saturáty. Augustine a kol. [90] pozorovali, že rozsah a veľkosť izomerizácie pri PKH trifenyľfosfínom chlórírdia možno výrazne ovplyvniť dobou reakcie s vodíkom a prítomnosťou kyslíka v reakčnej zmesi. Aj niektoré komplexy molybdénu a tungstenu boli selektívne pri PKH sójového oleja. Pri ich použití bolo významné aj to, že nedochádzalo k tvorbe nasýtených stearátov [88].

Fedeli a Jacini [91] nedávno opísali vlastnosti chelátov Cu, Pd, Fe, Co a Ni so Schiffovými bázami, 2,2-dialkylpropylém-1,3-diamínom a salicylaldehydom ako katalyzátormi homogénnej PKH. Triény a diény sójového oleja sa väčšinou menili na monoény pri zanedbateľnej konjugácii a *trans*-izomerizácii dvojitych väzieb a aj pri nepatrnom vzraste saturátov. Výsledky práce porovnávajú aj zistené hodnoty linolenátových selektivit.

Nishiguche a kol. [92] z prác týkajúcich sa selektivity uvádzajú výsledky o PKH metyllinoleátu za prítomnosti indolínu a izopropanolu ako zdrojov vodíka. Trifenyľfosfín ruténia a izopropanolom ako katalyzátorový systém poskytovali vysoké selektivity a malú tvorbu *trans*-izomérov. Všetky sledované homogénne katalyzátorové systémy menili úplne a rýchlo GI oktadiénov, nekatalyzovali však tvorbu monoénov. Vytvoril sa predpoklad, že vysoká selektivita kyseliny linolovej je pravdepodobne dôsledkom konjugácie diénov ešte predtým, než začne vlastná adícia vodíka.

Hydrogenácia nenasytených MK na nasýtené je možná aj pri použití hydrazínu ako katalyzátora [93—97]. Hydrazínom katalyzované reakcie sa vyznačujú tým, že migrované dvojité väzby v nenasytených MK majú zásadne *cis*-konfigurácie. Táto hydrogenačná technika sa zatiaľ uplatňuje iba v laboratórnych podmienkach a nepredpokladá sa jej uplatnenie v priemyselnom meradle [84].

V laboratóriu sa homogénna PKH použila už asi pred 50 rokmi. Pre ťažkú prípravu, vysoké ceny, malú regeneračnú možnosť a malú aktivitu však nenašla a doteraz ešte nemá priemyselnú aktiváciu [98]. Ako alternatívne riešenie tohto problému Heinemann [93] realizoval použitie katalyzátorových analógov na báze polymérov. Výsledkom je, že menšia rozpustnosť polyméru v oleji má na druhej strane ľahšiu možnosť regenerácie. Polymér, ktorý obsahuje difenyľbenzylfosfínovú funkčnú skupinu v kombinácii s PtCl_2 alebo PdCl_2 , predstavuje heterogénny katalyzátor, ktorý je analógom homogénnych katalyzátorov typu trifenyľfosfínchloridu platnatého a trifenyľfosfínchloridu paladnatého. PKH oleja uvedenými katalyzátormi mali za následok vysokú selektivitu a finálne produkty majú vlastnosti s prevahou monoénov s iba obmedzeným množstvom reakciou vytvorených saturátov.

O tom ako druh katalyzátora ovplyvňuje selektivitu triacylglycerolových molekúl, informujú vo svojej práci Hashimoto a kol. [99]. Pri PKH Pt- a Pd-

-katalyzátormi sa na C-1,3 a C-2 polohách nezistili nijaké rozdiely v redukeciách príslušných nenasýtených MK, t. j. vzhľadom na polohu v TAG molekule nijaká selektivita. Pri použití Ni-katalyzátora sa ukázalo, že hydrogenácia kyseliny olejovej je na krajných C-1 a C-3 primárnych polohách TAG molekúl hydrogenovaná niečo rýchlejšie ako na vnútornej C-2 polohe. Vlastnosti rôznych typov katalyzátorov súbornejšie opisujú vo svojej práci Gray a Russel [100], resp. práce [101, 102].

Z uvedeného možno konštatovať, že výroba jedlých tukov bez *trans*-izomérov v priemyselnom meradle nie je pri použití heterogénnych katalyzátorov prakticky možná. Transfér neizomerizujúcich homogénnych katalyzátorov z laboratórnych podmienok do priemyselnej praxe si vyžiada ešte veľa kombinácií z teoretických aspektov, predovšetkým však v reláciách priemyselnej praxe. V každom prípade budú však nevyhnutné exaktné analytické podklady a spôsoby určovania aj interpretácií tak reakčnej kinetiky PKH, ako aj základných vlastností použitých katalyzátorov, t. j. ich aktivity, selektivity a stupňa tvorby *trans*-izomérov.

Záver

V oblasti výroby jedlých tukov je obsah TI atribútom procesu heterogénnej PKH a teda aj potenciálnym determinantom fyzikálnochemických vlastností stuženého produktu. Je teda v priamej úzkej závislosti od technologických podmienok PKH, ako aj od hlavných vlastností použitého katalyzátora — jeho aktivity a selektivity.

Parciálna katalytická hydrogenácia určuje akosť i kapacitu priemyselnej výroby pevných jedlých tukov. V oblasti PKH triacylglycerolov — rastlinných olejov — v súčasnosti jednoznačne prevládajú heterogénne kovové katalyzátory. Z nich sú všetky charakteristické tvorbou izokyselín, najmä geometrických *trans*-izomérov. Zmenou typu katalyzátora (druhu kovu, jednotlivého i zmiešaných) sú možné určité zmeny obsahu *trans*-izomérov, úplné potlačenie ich tvorby však nie je možné. Štandardným katalyzátorom pri výrobe jedlých tukov na báze PKH zostáva nikel. Otázky homogénnych katalyzátorov pre PKH triacylglycerolov naznačujúcich preferenciu primárnoadičnej reakcie pred sekundárnoizomerizačnou reakciou, príp. aj bez tvorby TI, sú t. č. iba v štádiu laboratórneho výskumu. Také parametre, ako sú aktivita a selektivita príslušného katalyzátora, pracovné podmienky pri jeho technologickom použití i výsledné fyzikálnochemické a biologické vlastnosti výsledného produktu PKH s TI, veľmi úzko súvisia. Ich stanovovanie by preto malo byť čo najjednoduchšie, aby sledovanie tvorby ich hladín, resp. kontrola mohla byť syste-

matická i v podmienkach priemyselnej praxe a aby ju mohol robiť rádový pracovník. V dôsledku toho by bolo možné nielen operatívnejšie regulovať hladiny TI, ale aj deklarovať ich obsah vo vyrábaných jedlých tukoch vzhľadom na štatisticko-dietetické potreby, ako aj prevenciu v reláciách k biologickým vlastnostiam kyseliny erukovej.

V súčasných podmienkach technologickej praxe PKH (s heterogénnym typom Ni-katalyzátora) tvorba TI dosahuje hladiny v rozmedzí 40—70 %, ktoré v rozhodujúcej miere pozostávajú z kyseliny *trans*-9-oktadecénovej (elaidovej). Na prijímanie *trans*-kyselín potravou sú rôzne názory. Objavujú sa tendencie, zaraďovať tieto kyseliny k určitým analógom cudzorodých látok a na základe toho snaha, aby ich obsah v jedlých tukoch, podobne ako je to už v prípade kyseliny erukovej, bol aspoň deklarovaný alebo minimalizovaný, prípadne až eliminovaný.

Zložitejší problém — vypestovanie repiek a z nich získanie olejov bez kyseliny erukovej, bol vyriešený. Sú genotypy, ktoré neobsahujú už ani tioglykozínoláty ako antinutričné faktory. Technológia PKH zostáva doteraz iba na úrovni empirie a je kontrolovaná viac-menej iba hodnotou teploty topenia produktu. Regulácia a reproducibilita PKH bez kontroly selektivity, aktivity a tvorby TI nie je však mysliteľná.

Preto bol vypracovaný jednoduchý spôsob, ktorý umožňuje určovať selektivitu hodnotou „komplexná“, t. j. proti predchádzajúcim spôsobom aj selektivita so zreteľom na tvorbu TI [104]. Možnosti jeho aplikácie uvádza práca [105]. Zjednodušený a spresňujúci spôsob určovania aktivity katalyzátora je opísaný v [106]. Spôsob, pri ktorom sa dá systematicky určiť obsah TI v procese PKH jednoduchým výpočtom na podklade vypracovaných empirických rovníc, príp. až jednoduchým odčítaním z tabuliek, ktoré sa na tento účel dajú ľahko zostaviť počítačom, je opísaný v práci [104, 107]. Vypracovaný bol aj deterministický matematický model pre možnosť simulácií optimalizácie parametrov neizotermického priemyselného procesu PKH na vopred zvolenú hodnotu jódového čísla (príp. t. topenia) [108].

Veľmi jednoduchý postup, ktorý dovoľuje až 20 % zníženie obsahu TI v priemyselne hydrogenovaných tukoch a nevyžaduje takmer nijaké náročnejšie technologicko-organizačné zmeny, uvádzajú práce [104, 107, 109].

Možnosti výroby pevných jedlých tukov bez katalytickej hydrogenácie, t. j. na báze medzimolekulovej preesterifikácie, ktorá dovoľuje produkty bez TI, pritom so zachovaným obsahom EMK a voliteľnými fyzikálnochemickými vlastnosťami, uvádzajú práce [104, 111, 112]. Problematiku biologických vlastností TI u nás prvý raz súbornejšie zhrnuje práca [14]. Najnovšie práce tohto zamerania sú [113, 114].

Cieľom tejto práce bolo poukázať na skutočnosť, že štúdium TI, ak má mať praktické využitie, musí byť komplexné, t. j. že nové biologické poznatky sa

musia súčasne riešiť vzhľadom na technologickú prax a jej úroveň, ako aj potreby nových jednoduchých a pritom účinných kontrolných metód.

Vzhľadom na potreby človeka je biologická hodnota potravín, vrátane jedlých tukov, najdôležitejšia. Iné aspekty môžu byť iba druhoradé.

Literatúra

1. KOMAN, V.: Bull. potrav. Výskumu, *XXII (II)*, 1983, č. 3 s. 135.
2. SEHER, A.: In: Lipids. Eds. R. Paoletti, G. Jacini, R. Porcelati. New York, Raven Press 1970, s. 527.
3. COENEN, J. W. E.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *53*, 1976, s. 382.
4. MATTIE, K. F.: In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Ed. D. Swern. 3rd ed. New York, Intersci. Publ. 1964, s. 793.
5. ELDIB, I. A. — ALBRIGHT, L. F.: Ind. Eng. Chem., *49*, 1957, s. 825.
6. ALLEN, R. R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *45*, 1968, s. 312 A.
7. ALBRIGHT, L. F.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *42*, 1965, s. 250.
8. USDA, Fats and Oils: FOP 7-75, July 1975.
9. COENEN, J. E. W.: In: The Contributions of Chemistry to Food Supplies. IUPAC Symposium, Hamburg 1973. London, Butterworths 1974, s. 15.
10. DUTTON, H. J.: Prog. Chem. Fats and Other Lipids, *9*, 1968, s. 349.
11. RIESZ, C. H. — WEBER, H. S.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *41*, 1964, s. 380.
12. DE JONGE, A. — COENEN, J. W. E. — OKKERSE, C.: Nature (London), *206*, 1965, s. 473.
13. ALBRIGHT, L. F. — ALLEN, R. R. — MOORE, M. C.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *47*, 1970, s. 295.
14. KOMAN, V.: Štúdium vyšších nenasýtených mastných kyselín a ich izomérov. Kand. dizert. práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1963.
15. KOMAN, V.: Izoméry nenasýtených mastných kyselín (pripravené do tlače).
16. KOMAN, V. — SPIŠSKÁ, B.: Zborník vedeckých prác CHTF SVŠT. II. Bratislava 1971, s. 355.
17. ECKEY, E. W.: Vegetable Fats and Oils. New York, Reinhold Publ. Co. 1954, s. 153.
18. WISNIAK, J. — ALBRIGHT, L. F.: Ing. Eng. Chem., *53*, 1961, s. 375.
19. COUSINS, E. R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *40*, 1963, s. 208.
20. FEUGE, R. O. — COUSINS, E. R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *37*, 1960, s. 267.
21. VEDENAYAGAM, H. S. — MANI, V. V. — PAULOSE, M. M. — SUBBARAM, M. R.: Ind. J. Technol., *13*, 1975, s. 230.
22. COENE, J. W. E. — BOERSMA, H.: Fette, Seifen, Anstrichm., *70*, 1968, s. 8.
23. HEERTJE, I. — BOERSMA, H.: J. Catal., *21*, 1971, s. 20.
24. JOHNSON, O. J.: Res. Inst. Catal., Hokpaido Univ. Paper Vin Series, 1972.
25. DUTTON, H. J. — LANCASTER, C. R. — EVANS, C. D. — COWAN, J. C.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *28*, 1951, s. 115.
26. SMOUSE, T. H. — CHANG, S. S.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *44*, 1967, s. 509.
27. DURKEE, M. M.: US Pat. 2353229, 1944.
28. EVANS, C. D. — BEAL, R. E. — McCONNEL R. — BLACK, L. T. — COWAN, J. C.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *41*, 1964, s. 260.

29. DAFLER, J. R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 54, 1977, s. 17.
30. COENEN, J. W. E. — BOERSMA, H. — LINSEN, B. G. — DE VRIES, B.: Proc. 3rd Int. Congress on Catalysis, Amsterdam 1964. 1965, s. 1387.
31. SINFELT, J. H. — LUCCHESI, P. J.: J. Amer. Chem. Soc., 85, 1963, s. 3365.
32. KORITALA, S. — DUTTON, H.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 43, 1966, s. 86.
33. ABDURACHIMOV, A. — SAFAEV, A. — ŠARAFUTDINOV, Š. — KADYROV, Ju.: Maslo-Zhir. Prom., 38, 1972, č. 9, s. 18.
34. KURUCS-LUSZTIG, E. — LIKACS-HAGONY, P. — PREPOSTFFY-JANOSHEGYI, M. — JERANEK-KNAOECZ, M. — BIACS, P.: Acta aliment. Acad. Sci. Hung., 3, 1974, s. 357.
35. BIZHAMOV, R. B. — SOKOLSKII, D. V. — POPOV, N. I.: Chem. Abstr., 74, 1974, 14360g.
36. SOKOLSKII, D. V. — SCHUMATEVA, N. F. — ZHUBANOV, K. A.: Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Chim., 21, 1971, s. 72; Chem. Abstr., 71, 1971, 113575n.
37. BIZHANOV, F. B. — POPOV, N. I. — SOKOLSKII, D. V.: Chim. Technol., 22, 1971, s. 100; Chem. Abstr., 78, 1973, 56665y.
38. LYUNARSKII, E. I.: Chem. Abstr., 27, 1933, s. 1533.
39. RUŠ, V. A. — EVINJANINKOVA, I. L. — LJUBARSKIJ, A. P.: Chem. Abstr., 31, 1937, s. 64937.
40. IVANOVA, G. A. — BELYAKOV, M. F.: Chem. Abstr., 32, 1938, s. 4381.
41. PUZANOV, V. M.: Chem. Abstr., 32, 1938, s. 68935.
42. BASU, H. N. — CHAKRABART, M. M. Amer. Oil Chem. Soc. 43, 1966, s. 119.
43. FUKUZUMI, K. — KATO, H.: Prezentované na IXth ISF Congress, Rotterdam 1968.
44. CHAKRABARTY, M. M. — BHATTACHARYA, D. — BASU, A. K.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 49, 1972, s. 510.
45. ALBRIGHT, L. F. — WIN, M. M. — WOODS, J. M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 42, 1965, s. 556.
46. KOMAN, V. a spol.: Možnosti spresneného sledovania procesu priemyselnej PKH pre jedlé tuky. Hospodárska zmluva č. 107/77. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1977.
47. ALBRIGHT, L. F. — WISNIAK, J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 39, 1962, s. 14.
48. SREENIVASAN, B. — HOLLA, K. S. — ICHAPORA, M. B.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 43, 1966, s. 474.
49. UNILEVER, N. V.: Dutch Patent Appl. 295863, 1963.
50. OKKERSE, V. — DE JONGE, A. — COENEN, J. W. E. — ROZENDAAL, A.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 44, 1967, s. 152.
51. POPESCU, O. — KORITALA, S. — DUTTON, H.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 46, 1969, s. 97.
52. KORITALA, S. — DUTTON, H. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 46, 1969, s. 245.
53. KOMAN, V. — ANDERLE, D.: Chem. Zvesti, 20, 1966, s. 358.
54. KOMAN, V. — BALOGH, A.: Zborník prác CHTF SVŠT. Bratislava 1972, s. 385.
55. KORITALA, S. — BUTTERFIELD, R. O. — DUTTON, H. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 47, 1970, s. 266.
56. KIRSCHNER, E. — LOWREY, E.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 47, 1970, s. 237.
57. TJUTJUNNIKOV, B. N. — BOGDAN, I. V. — DMITRUK, V. K.: Maslo-Zhir. Prom., 54, 1977, č. 1, s. 21.
58. MOULTON, K. J. — BEAL, R. E. — GRIFFIN, E. L.: J. Amer. Oil Chem. Sci., 50, 1973, s. 450.

59. NEBERGALL, W. H. — SCHMIDT, F. C. — HOLTZELAW, H. F.: *General Chemistry*. 4th ed. Toronto, D. C. Heath 1972, 906 s.
60. RIESZ, C. H. — WEBER, H. S.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *41*, 1964, s. 400.
61. SCHOLFIELD, C. R. — BUTTERFIELD, R. O. — DAVIDSON, V. L. — JONES, E. P.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *41*, 1964, s. 615.
62. KORITALA, S. — BUTTERFIELD, R. C. — DUTTON, H. J.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *50*, 1973, s. 317.
63. KORITALA, S.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *50*, 1973, s. 110.
64. ALLEN, R. R.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *39*, 1962, s. 457.
65. ZAJCEW, M. — ENGELHARD, M.: *Ind. Tech. Bull.*, *5*, 1965, s. 121.
66. RYLANDER, P. N.: *Ind. Tech. Bull.*, *47*, 1970, s. 482.
67. MUKHERJEE, K. D. — KIEWITT, I. — KIEWITT, M.: *Ind. Tech. Bull.*, *52*, 1975, s. 282.
68. BALTES, J. von — van LEFEBVRE, J.: *Ger. Patent* 2246830, 1977.
69. KOMAN, V. — ŠAJBIDOR, J.: *Zborník zo Seminára o technológii a analýze tukov vo Višňovom* 1980.
70. BOND, G. C.: *Brit. Patent* 1472061, 1977.
71. BOND, G. C.: *Brit. Patent* 1472062, 1977.
72. SHIMUMURA, U. — YOSHINAGA, H. — MAEKATA, S. — KAMATA, T.: *J. Jap. OCS*, *23*, 1975, s. 727.
73. MARYOTT, C. H.: *US Patent* 1097456, 1914.
74. SANDERS, J. N.: *US Patent* 2520440, 1950.
75. KORITALA, S. — DUTTON, H. J.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *42*, 1965, s. 1150.
76. GOLEDOVA, L. S. — POD AC EVA, E. A. — KACURINA, L. N. — BOLKOVITIN, E. G.: *Maslo-Zhir. Prom.*, *42*, 1976, č. 6, s. 14.
77. NAZAROVA, I. P. — KANCEPOLSKAJA, F. M.: *Maslo-Zhir. Prom.*, *43*, 1977, s. 24.
78. MARUZENI, S. — MURASE, Y.: *J. Jap. OCS*, *24*, 1975, s. 11.
79. MARUZENI, S. — MURASE, Y.: *OLEAGINEUX*, *30*, 1975, s. 187.
80. FRANKEL, E. N. — PETERS, H. M. — JONES, E. P. — DUTTON, H. J.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *41*, 1964, s. 186.
81. FRANKEL, E. N. — JONES, E. P. — GLASS, C. A.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *41*, 1964, s. 392.
82. FRANKEL, E. N. — JONES, E. P. — DAVIDSON, V. L. — EMKEN, E. — DUTTON, H. J.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *42*, 1965, s. 130.
83. FRANKEL, E. N.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *47*, 1970, s. 11.
84. DUGAN, L. R.: In: *Principle of Food Science. 1. Food Chemistry*. Ed. O. R. Fennema. New York, Marcel Dekker 1973, s. 189.
85. FRANKEL, E. N. — THOMAS, F. L. — COWAN, J. O.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *47*, 1970, s. 497.
86. BENNET, G. — DOLEV, M. — SCHIMMEL, M. — STERN, R.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *49*, 1972, s. 205.
87. BAILAR, J. C. — ITATANI, H.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *43*, 1966, s. 337.
88. BAILAR, J. C.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *47*, 1970, s. 475.
89. ITATANI, H. — BAILAR, J. C.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *44*, 1967, s. 147.
90. AUGUSTINE, R. L. — VAN PEPPEM, J. F.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *47*, 1970, s. 478.
91. FEDELI, E. — JACINI, G.: *Fette, Seifen, Anstrichm.*, *78*, 1976, s. 30.
92. NISHIGUCHI, T. — TAGAWA, T. — IMAI, H. — FUJUZUMU, K.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, *54*, 1977, s. 144.

93. HEINEMANN, H.: Chem. Technol., 1, 1971, s. 286.
94. AYLWARD, F. — NARAYANA RAO, C. V.: J. appl. Chem., 6, 1956, s. 248.
95. NARAYANA RAO, C. V.: J. Sci. Ind. Res. (India), 18B, 1959, s. 131.
96. SCHOLFIELD, C. P. — JONES, E. P. — NOWAKOWSKA, J. — SELKA, E. J. — DUTTON, H. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 1961, s. 208.
97. TAKAGI, T. — CRAIG, B. M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 41, 1964, s. 660.
98. BRUNER, H. S. — BAILAR, J. C.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 49, 1972, s. 533.
99. HASHIMOTO a kol.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 49, 1972, s. 16A.
100. GRAY, J. I. — RUSSEL, L. F.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 56, 1979, s. 36.
101. KOMAN, V. a kol.: Záverečná správa štátnej výskumnej úlohy č. VI-4-13/9. 1. časť. Bratislava 1978.
102. ŠAJDIBOR, J.: Práca kandidátskeho minima. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1980.
103. ZAJÍC, J. — SOUKUP, P. J. — ZAPLETAL, V. — RUŽIČKA, J. — UHLÍR, F.: Franc. Pat. 131656, 1972; Fette, Seifen, Anstrichm., 83, 1981, s. 292.
104. KOMAN, V.: Štúdium štruktúr lipidov s ohľadom na ich výživovú hodnotu a technologickú kvalitu. Doktorská dizertácia. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1981.
105. KOMAN, V.: Bull. potrav. Výskumu, 22 (2), 1983, č. 3, s. 135.
106. KOMAN, V. — HOJEROVÁ, J. — CSICSAYOVÁ, M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 58, 1981, s. 102.
107. KOMAN, V.: Prihláška ZN č. 20-82-B. Bratislava, OP. Palma, 1982.
108. RAIS, I. — KOMAN, V.: Zborník z 22. konferencie o technológii a analýze tukov, Liblice 1982.
109. KOMAN, V.: Prihláška ZN č. 21-82-B. Bratislava, OP. Palma, 1982.
110. KOMAN, V. — ČELKOVÁ, A.: Nepublikované výsledky (1984).
111. GANDER, K.-F.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 53, 1976, s. 417.
112. KOMAN, V.: Bull. potrav. Výskumu, 21, 1982, č. 4 s. 1.
113. EMKEN, E. A. — DUTTON, H. J.: Geometrical and Positional Fatty Acid Isomers. Champaign, Ill., AOCS 1979.
114. HOLMAN, R. T. — MAHFOUZ, M. M.: In: Dietary Fats and Health. Eds. E. G. Perkins, W. J. Vissek. Champaign, Ill., AOCS 1983, s. 320.

Вопросы *транс*-изомеров жирных кислот с точки зрения гидрогенизации и свойств катализаторов

Резюме

Приводится обзор состояния знаний зависимости парциальной каталитической гидрогенизации или же катализаторов гидрогенизации с точки зрения главным образом геометрических *транс*-изомеров. Их присутствие в пищевых жирах является предметом обширной и длительной дискуссии, аналогично тому, как это было и в случае эруковой кислоты.

Отмечается, что необходимо систематически контролировать биологическую ценность пищевых жиров, что так же важно, как и изменение существующих и внедрение новых технологий. Комплексность изучения изомеров жирных кислот дополняют вопросы уровня методов контроля, которые могут быть использованы прямо в промышленных условиях.

Problems concerning *trans*-isomers of fatty acids from the aspect of hydrogenation and properties of catalysts

Summary

This work gives a survey about the situation in the knowledge of the dependence of partial catalytic hydrogenation, eventually hydrogenation catalysts, with respect to the generation of geometric *trans*-isomers in particular. Similarly, as it was the case with erucic acid also their presence in edible fats has been the subject of ample and long-lasting discussion.

It has been stressed that it is necessary to check and watch systematically the biological value of edible fats as well as to adjust the old and introduce new technologies. Investigation of the isomers of fatty acids is made more complete by solving the problems concerning the methods of their control applicable directly in food industry practice.