

Eesti Kunstiakadeemia
Restaureerimisteaduskond
Muinsuskaitse ja restareerimise eriala

Õppeaine: **Konserveerimiskeemia**
Õppejõud: Heige Peets
Ennistuskoda Kanut, tel 6 44 25 63, 52 97142
heige.peets@evm.ee

Loeng: **04.10.05**

Teemad: Rasvhapped. Rasvad ja õlid.

Süsivesikute klassifikatsioon: Glükoos ja sahharoos.

Polüsahhariidid: tärklis ja tselluloos (käsitleme II p/a loengus "paber")

Rasvhapped

- Rasvhapete all mõeldakse eelkõige **rasvades** olevaid **karboksüülhappeid**

Rasvhappeid iseloomustab:

1) **C aatomite arv molekulis on 6 kuni 20, kusjuures see on paarisarv!**

2) rasvhappe molekuli C-C- ahel on **hargnemata**

3) rasvhappe **agregaatolek** sõltub rasvhappe radikaali ehitusest; kui C aatomite vahel on kovalentsed üksiksidemed, siis on rasvhapped reeglina **tahked (küllastunud** rasvhape) kui esineb kaksiksidemeid (küllastumata rasvhape) on rasvhapped **vedelad**.

Rasvad (*neutraalrasvad ehk triglütseriidid ehk triatsüülglütseroolid*) kuuluvad *lihtlipiidide* hulka. *Lipiidid* on taimse ja loomse päritoluga rasvhapete estrid, mis kõrgemates organismides on kasutatavad energeetilise ainega või lähteainena sünteesiprotsessides.

- rasvad on rasvhapete ja 1,2,3-propaantrioli e.glütserooli **estrid**
- üldvalem

võrrand:

- rasva **agregaatolek** sõltub tema koostisesse kuuluva rasvhappe radikaalist (**R**)
 - **küllastunud** rasvhapetest moodustunud rasvad on toatemperatuuril tahked,
 - **küllastumata** rasvhapetest - pehmed või vedelad

Mida rohkem on rasvhappe radikaalis kaksiksidemeid, seda vedelam on rasv.

vedelad rasvad - **õlid** - taimsed rasvad

loomseid õlisi ei ole ! hanerasv on kõige pehmem.

- **õlide tahkumisprotsess.**

Õhu käes toimub autooksüdatsiooni protsess s.o. iseoksüdeerumine O₂ toimel. / rasvas tekib polümeerne süsteem : tekivad molekulide vahelised ja sisemised sidemed nn. hapniku sillad/.

Täiesti tahkuvates õlides on küllastumata karboksüülhapete hulk ülekaalus.

Täiskiivavad õlid annavad tahke kilet; poolkuivavad õlid liituvad O₂ aeglasemalt ja ei moodusta nii ruttu kilet.

Õlide tahkestumise kiirus sõltub küllastumata karboksüülhapete tüübist

Linoleen → **inool** → **oleiin** → **steariin**

Linoleenhappe suurem sisaldus soodustab õli kiiremat tahkestumist.

Joodiarv iseloomustab rasva küllastumatus ja on tähtis näitaja kuivavate õlide kvaliteedi hindamisel (hea kvaliteet > 140)

näiteks:

kuivavad õlid

Tungaõli 160 - 180

Linaõli 170- 185

Perillaõli 180- 206

Poolkuivavad õlid joodiarv 127- 136

Mittekuivavad õlid joodiarv ≤ 90

Tahkestunud kile ei lahustu orgaanilistes lahustites ja on püsiv välismõjude suhtes. Sellel põhineb õlide kasutamine lakkide ja värvide valmistamiseks. Maalitehnikas on kuivavatest õlidest kasutatavaimad: *linaseemneõli* Euroopa maades ja *tungaõli* Idamaades.

•Ained, mis katalüüsivad taimsete õlide kuivamisprotsessi nim. **sikatiivideks**, kõige aktiivsemad on Mn, Pb ja Co soolad ja nende segud.

•**värnitsad** on kilet moodustavad ained, mis saadakse sikatiive sisaldavatest taimsetest õlidest.

"värnits" on üldmõiste ja siia kuulub palju kaubanduslikke produkte, mille koostis on kohati teadmata.

-naturaalsed värnitsad : looduslikud kuivavad õlid + sikatiivid. Parim on linaseemneõli värnits: linaseemneõli kuumutatakse temperatuurini 250- 300°C sikatiivide manulusel. Omadustelt parimad, kuid väga kallid.

-lakkvärnitsad : õlide ja sünteetiliste vaikude vahelisel reaktsioonil saadud (sh. kalarasvade baasil ! ei kuiva isegi 2 kuu möödudes)

-oksüdeeritud õlid : värnitsast puhutakse läbi õhku ja tekib õlide polümeriseerumine (- O- sildade teke), millega kaasneb õli osaline tahkestumine ja saadakse viskoosne materjal.

Linoksiidid-kuivavad kiiresti, aga vananevad ruttu

Oksoolid- lina- v. kanepiõlist värnits, millest on tugevalt õhku läbi juhitud.

Täiesti tahkuvad e linaõli sarnased õlid joodiarv üle 170

Linaseemneõli koostis / karboksüülhapete ~ % sisaldus
spets. linaõli *Linum usitatissimum*

1. küllastunud 9- 10 %
2. oleiinhape 13-29 %
3. linoolhape 15- 30 %
4. linoleenhape 44 - 61 % joodiarv 170- 185

Kanepiseemne õli

Cannabis sativa

1. küllastunud 10 %
2. oleiinhape 16 %
3. linoolhape 50 %
4. linoleenhape 25 %

Perillaseemneõli

Perilla ocimoides

(Lõuna- Venemaa)

1. küllastunud 6-8 %
2. oleiinhape 14-20 %
3. linoolhape 12 -18 %
4. linoleenhape 65- 70 % joodiarv 180- 206

Tungaõli

Alueritas mountana

(tungapuu pähkliid)

1. küllastunud 6-7 %
2. oleiinhape 8-10 %
3. α-eleosteariinhape 85 % joodiarv 160 - 180

Pooltahkuvad e mooniõli sarnased õlid joodiarv 127 - 136

Mooniõli, hea vastupidav maalivärnits, hea toiduõli

Papaver somniferum

1.küllastunud	10 %
2.oleiinhape	25 %
3.linoolhape	65 %

Safloorõli

Carthamus tinctorius

1.küllastunud	10-12 %
2.küllastumata	ei ole % andmeid (oleiin-,linoleen-,linoolhape)

Kreekapähkli õli

Juglans regia

1. küllastunud	5 %
2. steariinhape	2,5 %
3. linoleenhape	15,8 %
4. oleiinhape	23,8 %
5. linoolhape	47,4 %

Mittekuivavad õlid joodiarv alla 90
oliivõli, mandliõli

Linaõli on kasutatud juba 3000.a.e.m.a.

12. sajandist on kasutusel juba traditsioonilise maaliõlina (-lakina).

On kasutatud kuldamisel, temperamaalide kattelakina, värviliste kattelakkide valmistamisel.

Linaseemneõli kuivamisel seotakse hapnik ja toimub linaseemneõli kaalu suurenemine(20 -23 %) - seoses sellega suureneb ka maalikaal. Aja-jooksul õli tumeneb (rääsumine).

Mooniõli on kasutatud alate 17. sajandist.

Räästub vähem kui linaseemneõli ja on parem kasutada valgete pigmentidega.

Kuivab pikemat aega kui linaõli ja tahkunud kile hakkab seistes uuesti pehmenema ja voolama.

(*sünerees*).Laguneb kuivamisel ja praod tekivad kiiremini kui linaõlil.

Päevalilleõli on kasutatud vene ikoonide puhul. Lääne- ja Kesk- Euroopas on teda kasutatud alles 20. sajandi keskpaigast. Sideainene kasutamist ei leia, sest mõned sordid ei kuiva.

Kreekapähkliõli hakati kasutama 17. saj. Itaalias.

Kuivab kiiremini kui mooniõli.

- **Rasvade rääsumine** (vananemine, lagunemine)

Vedelad rasvad oksüdeeruvad õhu käes kergesti , kusjuures tekib mitmesuguseid oksüdatsioonisaadusi : ebameeldiv lõhn, värvuse ja läbipaistvuse muutus jms.

Süsivesikud e. sahhariidid

Süsivesikute molekul sisaldab elemente **C H ja O**

Enamasti on neis vesiniku ja hapniku vahekord niisugune nagu veeski ja sellest tuletataigi nimetus

Süsi + vesi = süsivesik

Üldvalem

$C_mH_{2n}O_n$ e. $C_m(H_2O)_n$ sageli $m = n$

Nimetuse süsivesikud võttis kasutusele 1844.a. Tartu ülikooli professor

C.Schmidt.

Süsivesikuid leidub kõikides taim- ja loomorganismides. Nad on taimede tähtsaks koostisosaks ning energiarikkaks toit- ja varuaineks loomorganismides.

Süsivesikute klassifikatsioon

Süsivesikuid jaotatakse kolme suurde rühma:

- **Monosahhariidid** e. minoosid e. lihtsuhkrud
nende molekulis on tavaliselt 3 - 6 süsiniku aatomit
trioosid (C₃H₆O₃), tetraosid (C₄H₈O₄), pentoosid (C₅H₁₀O₅), heksoosid (C₆H₁₂O₆) : tähtsaimad on *glükoos*, *fruktoos*, *galaktoos*
- **Oligosahhariidid** e. madalmolekulaarsed lihtsuhkrud
Nende molekul on üles ehitatud tavaliselt kahest-kolmest monosahhariidi jäägist.
Kahest monosahhariidi jäägist koosnevaid oligisahhariide nim. *disahhariidideks* (C₁₂H₂₂O₁₁)
Siia kuuluvad *sahharoos* e. roo - e. peedisuhkur; *laktoos* e. piimasuhkur, *maltoos* e. linnasesuhkur
- **Polüsahhariidid** e. polüoosid e. kõrgmolekulaarsed lihtsuhkrud
Nende molekul on üles ehitatud tuhandetest monosahhariidi molekuli jääkidest.
Nendeks on *tärklis*, *tselluloos* ja *glükogeen*.
Polüsahhariidide üldvalem on (C₆H₁₀O₅)_n

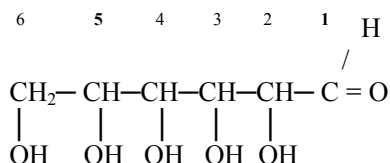
Glükoos / viinamarjasuhkur

Sisaldub puu-ja juurviljades, marjades, õites ja mees.

Eriti rikkalikult leiduv viinamarjades, millest ka tema nimetus- *viinamarjasuhkur*. Sisaldub veres, kõikides kudedes ja rakkudes.

Molekulvalem C₆H₁₂O₆ (heksoos)

Glükoosi ahelvormi struktuurvalem (hüpoteetiline)



Glükoosi süsiniku aatomite ahel ei ole sirge, vaid käärdunud, kusjuures aldehüüdrühm on viiendale süsiniku aatomile väga lähedal. Aatomite vastastikuse mõju tulemusena süsiniku aatomite ahel **1.** ja **5.** süsiniku juures sulgub ja tekib glükoosi tsükliline struktuur.

Niisugusele valemile vastavat glükoosi nimetatakse **α -glükoosiks (α -D-glükoos)**

Lahustumisel vees α - glükoosi ahel avaneb ning tekib ahelvorm, viimasest moodustub uuesti tsüklilise struktuuriga glükoosi isomeer **β - glükoos (β - D -glükoos)**

Glükoosil esineb veel kaks isomeeri D- ja L. Looduses esineb glükoosil ainult D-isomeer.

α - glükoosi ja β -glükoosi struktuurvalemid erinevad üksteisest selle poolest, et **α -glükoosil on 1. ja 2. süsiniku aatomi juures asuvad hüdroksüülrühmad ühel pool molekuli (tsükli) tasapinda**, β -glükoosil on aga tasapinna(tsükli) erinevatel pooltel.

Glükoosi vesilahuses on dñaamilises tasakaalus 36% α -glükoosi, 64 % β -glükoosi ja 0,2 % glükoosi ahelvormi. Kui eemaldada lahusest α -glükoos ja lahustada see vees, siis moodustuks α - glükoosist sellesse lahusesse β -glükoosi ja glükoosi ahelvormi nii, et nende vahekord oleks 36: 64: 0,2 . Lahusesse, kuhu jäi β -glükoos ja ahelvorm moodustub neist aga juurde α -glükoosi nii et suhe oleks jällegi 36: 64: 0,2.

Sahharoos $C_{12}H_{22}O_{11}$

Suhkruppeedis, kasemahlas, maisis, jm.

Molekuli struktuur *Gl-O-Fr*

Koosneb glükoosi - ja fruktoosijääkidest

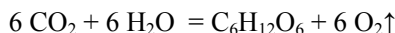
On glükoosist magusam, ettevaatlikul soojendamisel sulab $185^{\circ}C$ juures ja tardub jahtumisel nn. põletatud suhkruks. Kõrgemal temperatuuril muutub pruunika värvuse ja mörkja maitsega **karamelliks**.

Tärklis $(C_6H_{10}O_5)_n$

Tärklis leidub eriti rikkalikult seemnetes (nisu, rukis, riis, mais) ja mugulates (kartul).

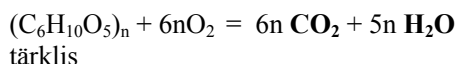
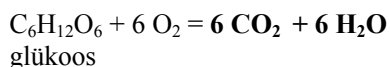
Tärklis tekib taimede rohelistes lehtedes fotosünteesiprotsessil. Rohelise värvusega klorofüll neelab eriti päikesevalguse spektrisse kuuluvat rohelist ja sinist värvusega valguskiirgust ning kasutab valgusenergiat endotermiliste sünteesireaktsioonide läbiviimiseks, mille käigus taimedes olevad vee molekulid lagunevad. Vee lagunemisel tekkinud hapnik eritub atmosfääri, vesinik reageerib aga CO_2 -ga ning paljude keemiliste reaktsioonide tulemusena moodustuvad orgaanilised ühendid, sh. **glükoos**.

Glükoosi tekkimist võib summaarselt avaldada järgmise reaktsioonivõrrandina:



Varem arvati, et taimedest fotosünteesil eralduv hapnik pärineb CO_2 -st. Uurimused kinnitasid, et tegelikult pärineb hapnik vee molekulidest. CO_2 koostisse kuuluv hapnik läheb orgaaniliste ühendite koostisse. Fotosüntees on peamiseks protsessiks, millest on tekkinud ja tekib õhuhapnik.

Looduses kulgeb kõrvuti fotosünteesiga ka selle vastandprotsess: süsivesikute oksüdeerumine õhuhapniku toimel. Seejuures tekivad CO_2 ja vesi.



need reaktsioonivõrrandid iseloomustavad hingamist, põlemist ning organismide mädanemisel ja kõdunemisel kulgevaid protsesse.

Tärklise ehitus

Tärklis ei ole ühtne aine vaid on kahe aine segu .

Tärklis koosneb 20 - 40 % **amüloosist** ja 60 - 80 % **amülopektiinist**.

Amüloos on taimede siseosa, amülopektiin aga puitunud viljakestade koostises.

Nii amüloosi kui amülopektiini valemite võib avaldada kujul

$(C_6H_{10}O_5)_n$, kuid n arvuline väärtus on neil erinev.

Amüloosi molekulis on ~ 200 α -glükoosi jääki, mis ühinevad omavahel pikka ahelasse, mis on keerdunud spiraaliks. Amüloosi valemite võime väljendada kujul $(C_6H_{10}O_5)_{200}$

Amülopektiini molekul sisaldab umbes 6000 glükoosijääki, mis moodustavad tugevalt hargnenud ahela.

$(C_6H_{10}O_5)_{6000}$

Amüloos ei ole lahustes eriti stabiilne ja moodustuvad geelid lagunevad. Amüloos annab väga tugeva (jäiga) kile. Amülopektiin vastupidi annab väga viskoosseid ja stabiilseid lahuseid (geele).

Tärklise omadused

Tärklis on valge värvusega krudisev hügrokoopne pulbriline aine.

Külmas vees tärklis ei lahustu. Kuumas vees lahustub amüloos. Amülopektiin ei lahustu, kuid pundub ja moodustab **kliistri**.

Kliister kujutab endast kolloidlahust, mis jahtumisel ning pikaajalisel seismisel moodustab tarde. Tärklise kolloidlahust nim. argielus *tärklis(e)kliistriks*(tärklis(e)liim). **Sõltuvalt amüloosi ja amülopektiini sisaldusest annavad erinevate taimede tärklised erinevate omaduste, kleepuvuse ja pööratavusega kliistreid.**

Nisutärklises on amüloosi 10-27 %, riisitärklises 16-17%, maisis 22-28 %, herneterades 34- 70 % . Kartulitärklis sisaldab aga rohkem amülopektiini.

Mida rohkem on tärklises amüloosi, seda tugevam on moodustuv liimikile, selle kristalliseerumine ja veekindlus.

Tärkliskliistri liimivad omadused sõltuvad keetmisajast ja lahjendusest. Tärkliskliister on happelise reaktsiooniga, liimi neutraliseerimiseks lisatakse mõnikord $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tärkliskliistrit on võimalik valmistada kartuli-, nisu-, riisi-, ning maisitärklisest. Kõige parema liimi annab nisutärklis.

Tärklis(e)liimide puhul kasutatakse plastifikaatoritena uread (karbamiidi), etanoolamiine, glütseriini ja kastoorõli.

Tärklis on ideaalne liim paberile. Teda kasutati sajandite jooksul Jaapanis ka siidimaalingite tegemisel ja eriti *kakemonode* tegemisel (paber ja siid rullmaalid - sest tärklis võimaldas neid rullina hoida).

Jahu koosneb erinevate taimede seemnetest, juurtest või mugulatest saadud tärklisest ja taimsetest valkudest (gluteenid). Gluteeni eemaldamiseks segatakse jahu veega: tärklis sadeneb põhja ning valgud jäävad lahusesse. Võrreldes jahuga, mis sisaldab valkaineid, on puhas tärklis stabiilsem, ei muuda vananemisel värvi ning teda on alusmaterjalilt kergem eemaldada.

Tärkliseliimidesse läheb sisse rakke, mis on iseloomulikud üht või teist liiki taimedele ja igal liimil on seetõttu erinev **kliistriseerimistemperatuur**.

	Ei ole muutust	tugev porsumine	kliistriseerimine
Kartul	45 °C	55 °C	66 °C
Nisu	45	60	80
Mais	50	65	75
Riis	60	70	80

Kliistri keetmisel kartuli tärklisest on temp. vaja **65 - 68 °C**, siis kliister kujutab endast poolläbipaistvat massi, mida on kerge pintsliga laiali määrida ja millel on hea liimimisjõud ja nad ei *märga* pabermaterjale väga tugevalt. Kõrgemal temperatuuril muutub kliister pidevalt läbipaistvamaks, eraldudes pintslilt pikkade niitidena. Nad *märgavad* tugevalt pabermaterjale. Edasisel temperatuuri tõusul liimimise tugevus langeb kiiresti. Kliistrit keedetakse vesivannil ja mehhaaniliselt pidevalt segades.

Maisitärklise jaoks on parim keetmistemp 70- 75 °C. Madalamal temp et teki liimimise efekti ja kõrgemal temp. kui 75 °C saadakse liiga paks kliister. Maisitärklis on võrreldes kartulitärklisega vähem püsiv hoidmisel , on raskemini laiali hõõrutav ja eraldab vett ja märgab tugevasti paberit ja kalinguri. Seepärast kasutatakse köitetoodel harvem. Kliistrite töötemperatuuriks on 17 - 30 °C.

Kliister on vastupidav niiskusele, mikroorganismidele, ei mõjuta värve, kuid värvide sideaineks ei kasutata , sest omab väikest voolavust. Krundi sideainena on kasutatud, kuid selline krunt on väga rabe.

Tärklise baasil kunstnike värvid (ei ole laialdasest kasutuses) sisaldavad aluselisi lisandeid, mis muudavad värvid peale kuivamist lahustumatuteks.

Dekstriin

Dekstriini toodetakse tärklise hüdrolyüsil ensüümidega.

Kuumutamisel amüloosi ja amülopektiini pikad ahelad katkevad ja moodustub samasuguse elementaarkoostisega, kuid väiksema n arvulise väärtusega molekulide segu - **dekstriin** $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Eristatakse valget dekstriini (n ~ 20) ja kollast dekstriini (n = 20... 50). Dekstriinide vesilahustele lisatakse modifitseerimiseks glütseriini, glükooli ja kolloidlahuse stabiliseerimiseks booraksit. $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x \text{H}_2\text{O})$ ja täiteainena kasutatakse kaoliini.

Võrreldes tärklisega on dekstriinliim ühtlasemate omadustega ning väiksema viskoossusega. Nad lahustuvad väga hästi vees (võrreldes tärklisega, sest nende molekulmass on mitmeid kordi väiksem. Dekstriinliimi kasutatakse ainult paberi liimimiseks (nn *etiketiliimid*) Kasutatakse ka tekstiilide tärgeldamiseks.

Tärklis- ja dekstriinliimid **kõvenevad** vee migreerumise tõttu. **Liimid on reaktiveeritavad niisutamisel**. Looduslike liimide üldiseks puuduseks on vähene veekindlus, seepärast kasutatakse neid koos sünteetiliste liimainetega (tärkliserikas jahu fenoolliimides).

Glükogeen

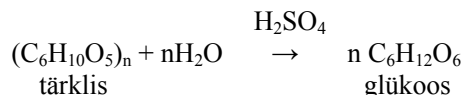
on loomne tärklis, **mis** on loomorganismide tähtsaim polüsahhariid ja energiaallikas. Esineb eriti maksas ja lihastes. Ehituselt sarnaneb tavalise tärklisega, kuid on sellest keerulisem ja suurema molekulmassiga.

Tärglise reaktiiviks on jood.

- Joodi lahuse reageerimisel **amüloosiga** moodustub (*tume*) *sinise värvusega* ühend, **amülopektiiniga** aga (*violetse*) *lillaka värvusega* ühend.
- Et tärglis on amüloosi ja amülopektiini segu, siis värvub lahus joodiga reageerides *lillakassiniseks*. Soojendamisel need ühendid lagunevad ja lahuse värvus kaob. Lahuse jahtumisel tekivad need ühendid uuesti ja lahuse lillakassinine värvus taastub.
- Joodiga reageerib **dekstriin** tärglisest erinevalt. Olenevalt glükoosijääkide ahela pikkusest(n) tekivad joodiga reageerimisel *punakaslilla, punakaskollase või kollase värvusega* ühend.

Tärglise hüdroolüüs

Tärglis hüdroolüüs hapete kui katalüsaatorite mõjul glükoosiks.



näiteks: tärglise hüdroolüüsi suus põhjustavad ensüümid (amülaasid)- süües tunneme, et leib muutub suus magusamaks- tärglisest tekib glükoos.

Tselluloos $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Tselluloos on looduses levinuim polüsahhariid. Temast koosnevad taimerakkude kestad. Tselluloos on üldse kõige levinum orgaaniline aine. Kõige puhtam looduslik tselluloos on puuvill. Okaspuu puidus on ~ 50 % tselluloosi. Lehtpuidus on teda veidi vähem.

Vatt, puuvillane -ja linane riie ning paber koosnevad põhiliselt tselluloosist.

Tärglis ja tselluloos on väliselt teineteisest sootuks erinevad ained. Ometi on nende molekulivalem ühesugune $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Tselluloosi molekul koosneb **β - glükoosi jääkidest**, mis moodustavad pikki niiditaolisi ahelaid.

Tselluloosikiud koosnevadki pikkadest niitjatest glükoosijääkide ahelaist, kusjuures need niitjad ahelad on mitmekümne kaupa omavahel seotud vesiniksidemetega kimpudeks.

Tselluloosi molekuli valemis on glükoosijääkide arv kuni 10 000 ja molekulmass ~ üks miljon.

Tselluloos on tahke, valge värvusega kiuline aine. **Tselluloosikiu pikkus on kuni 50 mm**. Vees ega orgaanilistes lahustites tselluloos ei lahustu. Soojendamisel lahjendatud hapetega hüdroolüüs tselluloos glükoosiks (vt. tärglise hüdroolüüs).

Kõrvalepõige: Inimese päevase süsivesikute vajaduse rahuldab 500 g tärglist. Võib ära süüa aga 500 g tselluloosi, kuid praktiliselt mingit energiat organism ei saa, sest inimorganismis puuduvad ensüümid, mis lõhustaksid tselluloosi.