

УДК 665.238

А.Н. КУНИК, О.Я. СЕМЕШКО, Ю.Г. САРИБЕКОВА, М.Л. КУЛИГИН
Херсонский национальный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ДИСКРЕТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ОКИСЛЕНИЕ ШЕРСТНОГО ЖИРА В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ ШЕРСТИ

В статье проведено ИК-спектроскопическое исследование влияния высокоэнергетической дискретной обработки на окисление шерстного жира в процессе хранения шерсти. В результате анализа полученных ИК-спектров установлено, что применение предварительной высокоэнергетической дискретной обработки шерстяного волокна в процессе добычи шерстного жира способствует значительному снижению его степени окисления.

Ключевые слова: шерстный жир, окисление, высокоэнергетическая дискретная обработка.

A.N. KUNIK, O.Y. SEMESHKO, Y.G. SARIBYEKOVA, M.L. KULIGIN
Kherson National Technical University

STUDY OF INFLUENCE OF HIGH-ENERGY DISCRETE PROCESSING ON OXIDATION OF WOOL GREASE DURING STORAGE OF WOOL

The paper studied of influence of high-energy discrete processing on oxidation of wool grease during storage of wool through the use of modern hardware methods – molecular absorption analysis in the infrared (IR) spectral range. As objects of study are used two parties of unwashed semifine merino wool, which is characterized in that the first party was obtained in 2014, and the second - in 2016. Research was spent on IR-Fourier spectrometer «Tensor-37» («Bruker Corporation», Germany). To remove wool grease was selected the most common method of extraction of animal fats – exhaustive extraction method whereby a wool fiber was subject to treatment with solvent (petroleum ether) in a Soxhlet apparatus for 3 hours (at least 15 overflows).

The study found that the degree of oxidation of grease obtained from the wool shorn in 2014 and 2016 years is almost identical, besides the grease derived from the wool after high-energy discrete processing in 1.5 – 2 times less oxidized than grease obtained from untreated wool.

Keywords: wool grease, oxidation, high-energy discrete processing.

Постановка проблемы

Шерстный жир – продукт секреции сальных желез кожи овец, благодаря своим специфическим свойствам (высокой водопоглощающей и эмульгирующей способности), является незаменимым сырьем для различных отраслей промышленности. Очищенный шерстный жир (ланолин) и продукты его переработки успешно используют в парфюмерно-косметическом производстве при изготовлении различных кремов [1]. В пищевой промышленности применение ланолина обусловлено его глазирующими свойствами, он содержится в составе смесей для покрытия фруктов (яблок, персиков, груш, слив, дынь, ананасов, грейпфрутов, мандаринов, лимонов, апельсинов, лаймов). Кроме того, ланолин в качестве добавки E913 присутствует в глазури для шоколада, конфет, драже, жевательной резинки, мучных кондитерских изделий, зернового кофе, орехов. Ланолин встречается в украшениях и декоративных покрытиях для пищи, биологически активных добавках, нуге [2]. Применение ланолина в области медицины как основы для лечебных пластырей, клейких повязок, гидрофильных мазей обусловлено уникальной способностью восстанавливать целостность кожи, заживлять раны [3]. Также ланолин успешно применяется в технике как антикоррозийное средство; в сельском хозяйстве – для заживления поврежденных растений и как стимулятор их роста; в текстильной промышленности – для приготовления моющих средств, полученных путем сульфирования спиртов ланолина [4].

Ланолин, используемый в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности, должен обладать высокими органолептическими и физико-химическими показателями, а также иметь достаточную стойкость к окислению при хранении. *Производство качественного ланолина неразрывно связано с повышением качества исходного сырья – шерстного жира.*

В результате действия кислорода воздуха при хранении состриженной шерсти в шерстном жире возможно накопление первичных и вторичных продуктов окисления [5, 6]. К первичным относятся перекиси и гидроперекиси, ко вторичным – гидрооксикислоты, двухосновные кислоты, карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), спирты и т. д. Большинство из этих веществ придает жиру характерный запах и вкус, снижают его потребительские свойства и оказывают отрицательное воздействие на организм человека.

Анализ последних исследований и публикаций

Для оценки степени окисления жира на всех стадиях технологического процесса получения, хранения и переработки используют стандартные методы контроля, в том числе определение содержания перекисных соединений [7].

Однако при исследовании более глубоких стадий окисления, приводящих к накоплению вторичных продуктов окисления (гидрооксикислоты, кетооксикислоты, альдегиды, кетоны и т. п.), нельзя ограничиваться определением какой-либо одной группы веществ, так как распад первичных продуктов окисления проходит по-разному, что зависит от жирнокислотного состава жира, температурных условий, наличия или отсутствия ингибиторов окисления.

Для количественной оценки содержания в жирах вторичных продуктов окисления используют метод определения суммарного содержания продуктов окисления, нерастворимых в петролейном эфире. Наряду с химическими методами применяют также современные инструментальные методы – УФ-спектроскопию с максимумом поглощения в интервале длин волн 220–300 нм и ИК-спектроскопию – в пределах 984–988 см⁻¹ [8].

В ранее проведенных работах [9, 10] авторами исследовано влияние высокоэнергетической дискретной обработки (ВДО) шерстяного волокна на физико-химические свойства шерстного жира.

Формулировка целей исследования

Цель работы заключалась в исследовании влияния предварительной ВДО шерстяного волокна на окисление шерстного жира в процессе хранения шерсти путем применения современного аппаратного метода – молекулярно-абсорбционного анализа в инфракрасной области спектра.

Изложение основного материала

Исследования проводились на ИК-Фурье спектрометре «Tensor-37» («Bruker Corporation», Германия), основные характеристики которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные технические характеристики спектрофотометра «Tensor-37»

Наименование параметра	Величина
Спектральный диапазон, см ⁻¹	7500-375
Спектральный диапазон, возможное расширение, см ⁻¹	15000-50
Максимальное спектральное разрешение, см ⁻¹	0,60
Максимальное спектральное разрешение (опция) см ⁻¹	0,30
Воспроизводимость волнового числа, см ⁻¹ (по парам воды атмосферы)	0,01
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений по шкале волновых чисел, см ⁻¹ , по парам воды атмосферы (по пленке полистирола)	±0,05 (±0,50)
Максимальная скорость сканирования, мм/с	1,40-25,50
Напряжение питания переменного тока, В	220 (+10/-15%)
Частота, Гц	5±1
Потребляемая мощность, Вт	180

В качестве объектов исследования использовались 2 партии непромытой полутонкой мериносовой шерсти, которые отличались сроком хранения: первая партия волокна была сострижена в 2014, а вторая – в 2016 г.

Для извлечения шерстного жира был выбран наиболее распространенный метод извлечения животных жиров – метод исчерпывающей экстракции, согласно которому шерстяное волокно подлежало обработке растворителем (петролейный эфир) в аппарате Сокслета в течение 3 ч. (не менее 15 переливов). Перед экстракцией шерстяное волокно промывалось в холодной воде для удаления пота, после чего волокно подвергалось ВДО на установке «Вега-6» ($\tau=2$ мин., $T = 20-25^\circ\text{C}$, $M=1: 200$) [11]. Обработанное волокно высушивалось в термостате при $T=60^\circ\text{C}$ в течение 20 мин.

Перед снятием спектра на просвет полученные образцы шерстного жира подвергались нагреву ($T=40^\circ\text{C}$), после чего наносились тонким слоем на стекло натрий хлор.

ИК-спектры полученного шерстного жира представлены на рис. 1–3.

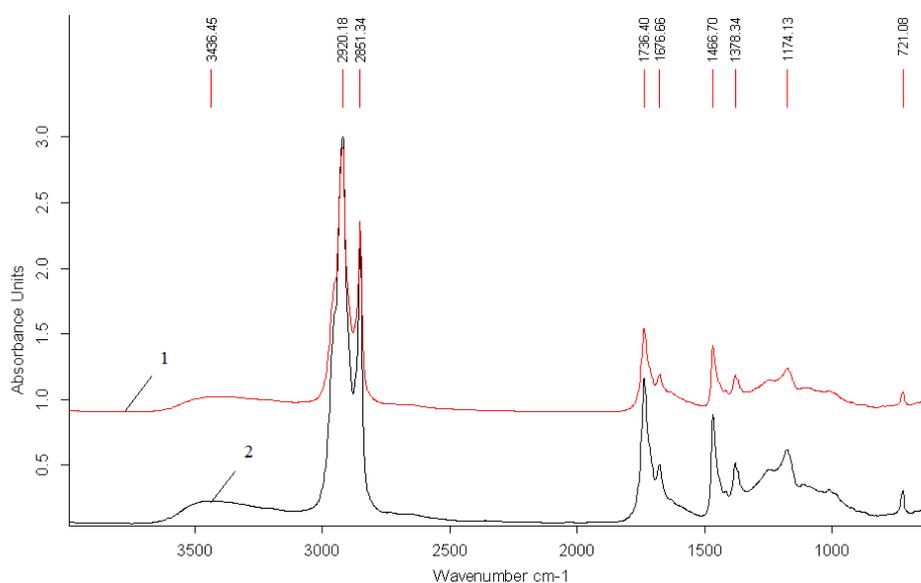


Рис. 1. ИК-спектры шерстного жира, полученного из шерсти состриженной в 2014 г.:
1 – жир из необработанной шерсти; 2 – жир после ВДО

Согласно данным, представленным на рис. 1, полученные ИК-спектры шерстного жира из необработанной шерсти, состриженной в 2014 году (1), и шерсти после ВДО (2), без качественных изменений, профили основных полос поглощения характерны для жира (воска) [12].

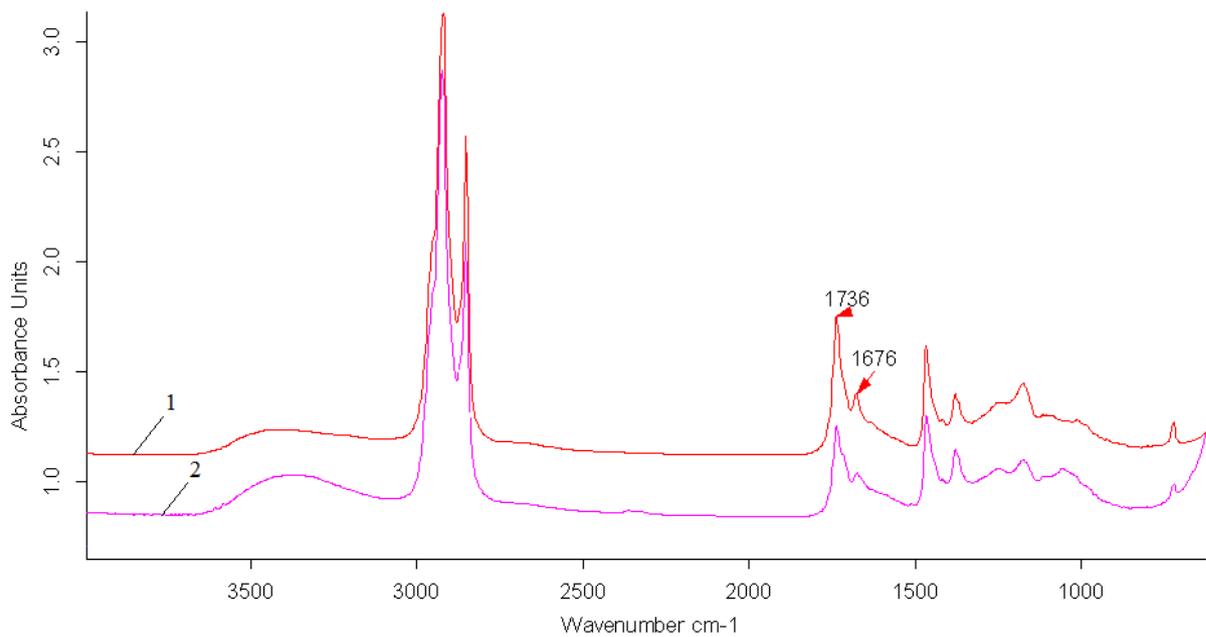


Рис. 2. ИК-спектры шерстного жира, полученного из необработанной шерсти, состриженной в:
1 – 2014 г.; 2 – 2016 г.

При изучении спектров шерстного жира, полученного из необработанной шерсти, которая была сострижена в 2014 и 2016 годах (рис. 2), в первом спектре (2014 г.) проявляется интенсивная полоса сложноэфирной группы С–О с максимумом 1175 см^{-1} и слабая широкая полоса 1246 см^{-1} , во втором спектре (2016 г.) наблюдается уменьшение 1175 см^{-1} и увеличение 1246 см^{-1} . Возможно это связано с появлением разных заместителей сложноэфирной группы или перераспределением связанных и несвязанных форм.

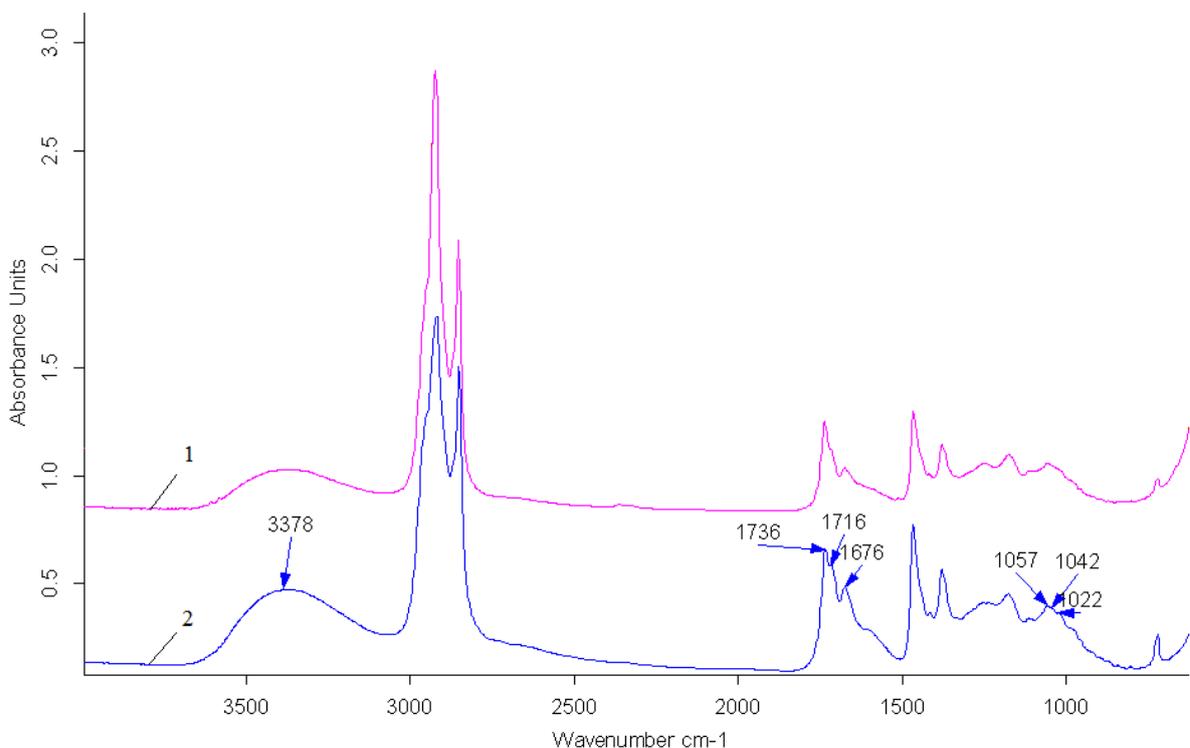


Рис. 3. ИК-спектры шерстного жира, полученного из шерсти состриженной в 2016 г.:
1 – жир из необработанной шерсти; 2 – жир после ВДО

Следует отметить, что закономерность изменения сложноэфирной группы соблюдается во всех спектрах жира. Так, в спектре жира, полученного из необработанной шерсти, которая была сострижена в

2014 г., проявляется интенсивная полоса сложноэфирной группы С=О с максимумами 1736, 1676 см⁻¹ (возможно кетонной группы). В спектре жира из шерсти состриженной в 2016 г. наблюдается новая полоса при 1716 см⁻¹, а интенсивность полосы 1736 см⁻¹ уменьшается, это определяется многими факторами: физическим состоянием, электронным влиянием и влиянием соседних заместителей, сопряжением, наличием водородных связей и т. д.

При ВДО шерстяного волокна, состриженного в 2016 г., наблюдается значительное увеличение (\approx 2 раза) интенсивности полосы поглощения с максимумом 3378 см⁻¹, которая относится к –ОН группе, а также появление полосы валентных колебаний С–О связи, группы С–ОН с максимумами (1057, 1042, 1022 см⁻¹), относящиеся к первичным и вторичным –ОН группам. В области 1550-1650 см⁻¹ происходят фоновые изменения с образованием максимума 1602 см⁻¹ (рис. 3).

Полученные ИК-спектры (рис. 1–3) использовались для определения качества исследуемых образцов шерстного жира.

Известно [12], что окислительная порча жиров связана с образованием гидропероксидов и соединений, содержащих карбонильную группу. В ИК-спектрах жиров и масел характерные полосы поглощения, связанные с деформационными колебаниями СН-группы (2900, 1470-1390 см⁻¹) и группы С=О (1770-1730 см⁻¹). Положение полос во времени не изменяется. При этом степень окисления жира отражается на интенсивности поглощения полосы карбонильной группы, тогда как интенсивность поглощения в области частот СН-группы остается неизменной. В связи с этим для количественного определения соединений, содержащих карбонильную группу, можно применить метод внутреннего стандарта с использованием в качестве такой полосы поглощения СН-группы (2900 см⁻¹). Интенсивность полос поглощения групп СО и СН, найденных по спектру, выражают в единицах оптической плотности, а степень окисления (СО) жира находят из соотношения:

$$CO = \frac{D_{C=O}}{D_{C-H}}, \quad (1)$$

где $D_{C=O}$ – оптическая плотность на полосе группы С=О;

D_{C-H} – оптическая плотность на полосе группы С–Н.

В табл. 2 приведены значения степени окисления исследуемых образцов шерстного жира, рассчитанные по уравнению 1.

Таблица 2

Влияние ВДО на степень окисления шерстного жира в процессе хранения шерсти

Шерстный жир	Степень окисления
из шерсти состриженной в 2014 г.	
необработанной	0,61
после ВДО	0,40
из шерсти состриженной в 2016 г.	
необработанной	0,59
после ВДО	0,38

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что степень окисления жира, полученного из шерсти, состриженной в 2014 и 2016 годах, практически идентична, причем жир, полученный из шерсти после предварительной ВДО, в 1,5–2 раза меньше окислен, чем жир, полученный из необработанной шерсти.

По мнению авторов, действие ВДО подобно действию щелочной рафинации, в результате которой происходит выделение из жира свободных жирных кислот и других гидратированных (белковых) веществ в виде мыл. Данным утверждением можно объяснить уменьшение степени окисления шерстного жира в результате действия ВДО.

Выводы

1. ИК-спектры шерстного жира, полученного из необработанной шерсти, состриженной в 2014 и 2016 годах, и шерсти после ВДО, без качественных изменений, профили основных полос поглощения характерны для жира (воска).
2. Закономерность изменения сложноэфирной группы соблюдается во всех спектрах шерстного жира.
3. Степень окисления жира, полученного из шерсти, состриженной в 2014 и 2016 годах, после предварительной ВДО в 1,5–2 раза меньше степени окисления жира, полученного из необработанной шерсти.

Литература

1. Ланолин [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://cosmetic.ua/lanolin>.
2. E913 Ланолин [Электронный ресурс]. – Режим доступа : novostioede.ru/food_additive/e9xx-prochie...lanolin/.

3. Медицинский портал. Ланолин [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://ambulance.com.ua/lanolin.php>.
4. Ланолин – топ продукция [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://ru.xinyi-lanolin.com/>.
5. Ибрагимов Ю. Н. Влияние сроков стрижки меринской шерсти, хранения и способов ее очистки на мочевино-бисульфитную растворимость / Ю.Н. Ибрагимов, Т.Н. Пелиховская // Сборник научных трудов Ставропольского научно-исследовательского института животноводства и кормопроизводства. – 2003. – № 2-2, том 1.
6. Васильева Л.Г. Изменение фракционного состава жиропота при хранении шерсти разных сроков стрижки / Л.Г. Васильева, Л.М. Пантелева // Сборник научных трудов Ставропольского научно-исследовательского института животноводства и кормопроизводства. – 2003. – № 2-2, том 1.
7. Стеле Р. Срок годности пищевых продуктов: Расчет и испытание / Стеле Р. ; [пер. с англ. В. Широкова, под общ. ред. Ю.Г. Базарной]. – СПб : Профессия, 2006. – 480 с.
8. Huck C.W. Advances of infrared spectroscopy in natural product research / C.W. Huck // *Phytochemistry Letters*. – 2015. – Volume 11. – P. 384–393.
9. Семешко О.Я. Визначення впливу високоенергетичної дискретної обробки на якісні показники вовняного жиру / О.Я. Семешко, О.М. Куник, Ю.Г. Сарібєкова // *Харчова промисловість*. – 2015. – № 7. – С. 68–73.
10. Семешко О.Я. Исследование влияние высокоэнергетической дискретной обработки на кинетику экстракции и свойства шерстного жира / О.Я. Семешко, А.Н. Куник, Т.С. Асаулюк, Ю.Г. Сарібєкова // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. – 2016. – № 2/6 (80). – С. 40–45.
11. Сарібєкова Ю.Г. Анализ современных физико-химических способов модификации шерстяного волокна и перспективы их использования / Ю.Г. Сарібєкова, А.В. Ермолаева, С.А. Мясников // *Вісник Хмельницького національного університету*. – 2010. – № 3. – С. 144–148.
12. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. – М. : Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

Рецензія/Peer review : 25.5.2016 р.

Надрукована/Printed : 7.6.2016 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Сарібєков Г.С.