

УДК 665.238

А.Н. КУНИК, О.Я. СЕМЕШКО, Ю.Г. САРИБЕКОВА, Т.С. АСАУЛЮК
Херсонский национальный технический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЕРСТНОГО ЖИРА,
ПОЛУЧЕННОГО КИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ ЖИРОДОБЫЧИ**

В статье исследовано влияние электрогидравлической обработки на физико-химические свойства шерстного жира, полученного кислотным способом жиродобычи.

В качестве объекта исследования использовалась непромытая полутонкая меринсовая шерсть с начальным содержанием жира $20,7 \pm 0,7\%$. Исследование качественного состава шерстного жира проводилось на ИК-Фурье спектрометре «Tensor-37» («Bruker Corporation», Германия). Физико-химические константы шерстного жира определялись согласно стандартным методам IUPAC анализа масел, жиров и их производных.

В результате анализа ИК-спектров шерстного жира установлено, что жир, полученный из шерсти после электрогидравлической обработки, в 2 раза менее окислен, чем жир, полученный из необработанной шерсти. При сравнении физико-химических свойств шерстного жира, полученного из необработанной и обработанной шерсти, установлено, что электрогидравлическая обработка приводит к улучшению его качественных характеристик.

Ключевые слова: шерстный жир, кислотный способ жиродобычи, электрогидравлический эффект.

О.М. КУНИК, О.Я. СЕМЕШКО, Ю.Г. САРИБЕКОВА, Т.С. АСАУЛЮК
Херсонський національний технічний університет**ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОВНЯНОГО ЖИРУ,
ОТРИМАНОВОГО КИСЛОТНИМ СПОСОБОМ ЖИРОДОБУВАННЯ**

У статті досліджено вплив електрогидравлічної обробки на фізико-хімічні властивості вовняного жиру, отриманого кислотним способом жиродобування.

В якості об'єкта дослідження використовувалася непромита напівтонка меринсова вовна з початковим вмістом жиру $20,7 \pm 0,7\%$. Дослідження якісного складу вовняного жиру проводилося на ІЧ-Фур'є спектрометрі «Tensor-37» («Bruker Corporation», Німеччина). Фізико-хімічні константи вовняного жиру визначалися відповідно до стандартних методів IUPAC аналізу масел, жирів і їх похідних.

В результаті аналізу ІЧ-спектрів вовняного жиру встановлено, що жир, отриманий з вовни після електрогидравлічної обробки, в 2 рази менше окислений, ніж жир, отриманий з необробленої вовни. При порівнянні фізико-хімічних властивостей вовняного жиру, отриманого з необробленої та обробленої вовни, встановлено, що електрогидравлічна обробка призводить до поліпшення його якісних характеристик.

Ключові слова: вовняний жир, кислотний спосіб жиродобування, електрогидравлічний ефект.

A.N. KUNIK, O.Y. SEMESHKO, Y.G. SARIBYEKOVA, T.S. ASAULYUK
Kherson National Technical University**RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF WOOL GREASE
OBTAINED BY ACID METHOD**

In the paper the influence of electro-hydraulic treatment on the physical and chemical properties of wool grease obtained by acidic method are investigated.

The object of investigation was used unwashed semi-fine merino wool with an initial fat content $20,7 \pm 0,7\%$. The study of qualitative composition of wool was spent on IR-Fourier spectrometer «Tensor-37» («Bruker Corporation», Germany). Physical and chemical constants wool grease was determined according to standard methods IUPAC analysis of oils, fats and their derivatives.

An analysis of the IR spectra of wool grease found that oil derived from wool after electro-hydraulic treatment 2 times less oxidized than fat obtained from untreated wool. Comparing the physicochemical properties of the fat obtained from the treated and untreated wool found that electro-hydraulic treatment leads to improved quality characteristics of wool grease.

Keywords: wool grease, acid method, electro-hydraulic effect.

Постановка проблеми

Шерстний жир являється цінним жировим речовищем, яке извлекають при мойке овечьей шерсти. Очищенный шерстний жир (ланолин) широко применяют в медицине, косметической и кожевенной промышленности, а также при производстве пластмасс [1-4]. От обычных жиров шерстний жир отличается тем, что представляет собой не глицериды жирных кислот, а смесь сложных эфиров высших спиртов, в значительной части относящихся к стеринам, и свободных высших спиртов [5, 6]. Наиболее характерными компонентами шерстного жира являются холестериновые и изохолестириновые эфиры ланопальмовой, ланоцириновой, корнаубовой и миристиновой кислот. Особенно важно в шерстном жире присутствие метохолестерина, обуславливающего его способность удерживать до 300% воды с образованием стойких эмульсий [7].

Для извлечения шерстного жира из отработанных моечных растворов, полученных при промывке шерсти, применяются физико-механические или химические способы [8-10]. На сегодняшний день наиболее перспективным способом жиродобычи является кислотный способ, главное преимущество которого заключается в экономичности: способ не требует использования сложного оборудования, в качестве химических реактивов используется только серная кислота. Полнота извлечения жира при этом может достигать 50-60%, однако полученный жир содержит примеси, моющие средства, имеет повышенную кислотность (до 30%) и темный цвет [11].

В настоящее время в Украине ни на одной из действующих фабрик по первичной обработке шерсти (ПОШ) шерстний жир не добывается. Жиросодержащие промывные воды сливаются в водоемы, нарушая нормальное функционирование водного бассейна. Для производства шерстного жира на отечественных предприятиях ПОШ необходим поиск и внедрение новых перспективных технологий, одной из которых является использование электрогидравлического эффекта (ЭГЭ) Юткина.

Анализ последних исследований и публикаций

Одними из первых исследователей ЭГЭ являются естествоиспытатели Т. Лейн и Дж. Пристли (XVIII век), исследователи Т. Сведберг и Ф. Фрюнгель (XX век) установили, что электрический пробой жидкостей, так же, как и воздуха (молния), носит характер искры, которая воспринимается в виде ярко-образованного канала [12].

Однако с XVIII по XX век науке было известно лишь явление электрического разряда в жидкости, без каких-либо указаний на то, что миллиметровый разряд в жидкости может появиться прообразом нового способа трансформации электрической энергии в механическую и быть широко использованным в самых различных областях науки и техники [13].

Первооткрывателем механизма этого явления считается ученый Лев Александрович Юткин, который впервые сформулировал и обозначил новый способ трансформации электроэнергии в механическую как ЭГЭ [14].

Сущность ЭГЭ Юткина заключается в том, что при прохождении электрического разряда в жидкости вокруг канала разряда возникает зона высокого давления, диаметр которой пропорционален мощности импульса. Высокое гидравлическое давление по мере удаления от разряда падает пропорционально квадрату расстояния от него. Жидкость, получив ускорение от канала разряда, расширяется с большой скоростью, перемещается от него во все стороны и образует на том месте, где был разряд, значительную по объему полость, названную кавитационной. При этом возникает первый основной гидравлический удар. Затем полость также с большой скоростью смыкается, создавая второй кавитационный гидравлический удар. На этом единичный цикл ЭГЭ заканчивается, и он может повторяться неограниченное число раз в соответствии с заданной частоты следования разрядов [15].

ЭГЭ с первых дней его открытия был и остается постоянным источником создания множества прогрессивных технологических процессов, которые уже сейчас широко применяются во многих промышленных отраслях всего мира: машиностроительной, металлургической, горно-геологоразведочной, нефтяной и др.

Исследования с использованием ЭГЭ в химико-технологических процессах были начаты в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины еще в 90-х годах прошлого века. Позже к проведению этих работ активно подключились ученые Херсонского национального технического университета, которыми была предложена теория модификации шерстяного волокна, на основе которой разработана технология промывки, отбеливания и крашения шерстяного волокна с использованием ЭГЭ [16-18].

Среди разнообразия известных областей применения ЭГЭ инновационными являются методы использования данного эффекта в технологии извлечения шерстного жира, который является составной частью шерсти овец, переработка которой без его полного удаления невозможна.

Известно [11], что в моечном растворе шерстний жир находится в состоянии стойкой эмульсии. Это обусловлено наличием в нем моющих веществ, а также компонентов пота, обладающих поверхностно-активными свойствами. Устойчивости эмульсии способствует также небольшой размер восковых частиц. Микроскопическое исследование шерстомойных жидкостей показало, что размер крупнейших жировых частиц достигает 5-8 мкм. Основная же масса частиц жира имеет диаметр менее 1

мкм. Именно поэтому технология извлечения шерстного жира из шерстомойных вод является достаточно сложной.

В предыдущих работах [19, 20] установлено, что при использовании электрогидравлической обработки (ЭГО) шерстомойные воды подвергаются химическим и структурным преобразованиям, что способствует интенсификации процесса коагуляции шерстного жира.

Формулировка цели исследования

Цель работы заключалась в исследовании влияния ЭГО на физико-химические свойства шерстного жира, полученного кислотным способом жиродобычи.

Изложение основного материала исследования

В качестве объекта исследования использовалась непромытая полутонкая мериносовая шерсть с начальным содержанием жира $20,7 \pm 0,7\%$. После предварительной замочки, шерстяное волокно промывалось по двухстадийной технологии, которая предусматривает следующую последовательность технологических этапов: предварительно очищенная шерсть поступает в ванну с ЭГО ($\tau=3$ мин), где происходит удаление минеральных и органических загрязнений, разрушение пленки жировых загрязнений на поверхности волокна. Далее шерсть поступает на промывку в раствор моющей композиции ($C=1,5$ г/л, $T=45^\circ\text{C}$), где происходит окончательная очистка от минеральных, органических и жировых примесей. В качестве моющего препарата использовалась ранее разработанная нами композиция, включающая сульфанола, рицинокс-80, Синтанол ДС-10 и диметилсульфоксид [16].

Остаточное жиросодержание шерсти, очищенной по предложенной технологии, составляло 1,63%.

Шерстный жир, содержащийся в полученных промывных водах, извлекался кислотным способом жиродобычи [11], для чего шерстомойные воды подкислялись серной кислотой до $\text{pH}=3-3,5$ для разрушения мочной эмульсии. Подкисленная жидкость подогревалась до $60-70^\circ\text{C}$, при этом шерстный жир выделялся на поверхности в виде коричневой массы. Находящийся под жиром слой спускался, а жировая масса обрабатывалась в автоклаве, где от жира отделялась грязь и частицы воды.

ИК-спектроскопическое исследование проводилось на ИК-Фурье спектрометре «Tensor-37» («Bruker Corporation», Германия). 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 полученных образцов шерстного жира представлены на рис. 1.

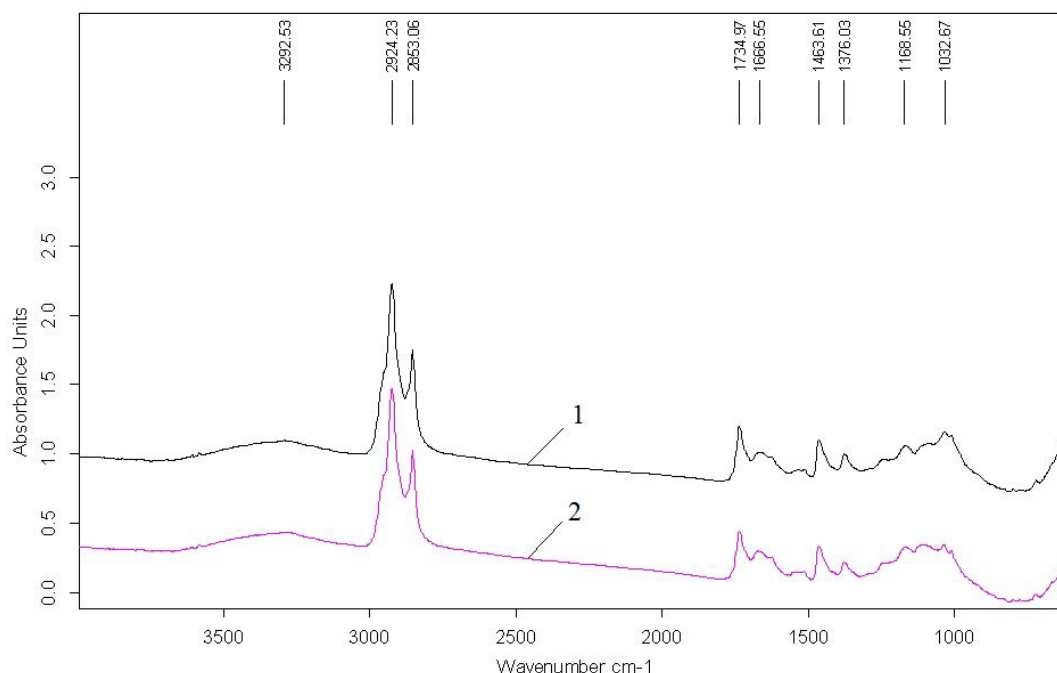


Рис. 1. ИК-спектры шерстного жира:
1 – из необработанной шерсти, 2 – из шерсти после ЭГО

Согласно данным, представленным на рис. 1, ИК-спектры образцов шерстного жира, полученного кислотным методом жиродобычи из необработанной шерсти (1) и шерсти после ЭГО (2), характеризуются отсутствием качественных изменений, профили основных полос поглощения характерные для жира (воска) [21].

Полученные ИК-спектры использовались для определения качества исследуемых образцов жира.

Известно [22], 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 такого 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. 1 приведены значения степени окисления исследуемых образцов шерстного жира, рассчитанные по уравнению 1.

Таблица 1

Влияние ЭГО на степень окисления шерстного жира

Шерстный жир	Степень окисления
из необработанной шерсти	0,59
из шерсти после ЭГО	0,30

Анализ данных, представленных в табл. 1, показал, что жир, полученный из шерсти после предварительной ЭГО, в 2 раза менее окислен, чем жир, полученный из необработанной шерсти.

Физико-химические характеристики полученного шерстного жира (табл. 2) определялись согласно стандартным методам анализа масел, жиров и их производных (IUPAC Commission on Oils, Fats and Derivatives) [23].

Таблица 2

Влияние ВДО на физико-химические характеристики шерстного жира

Показатель	Шерсть	
	необработанная	после ЭГО
Цвет	темно-коричневый	коричневый
Кислотное число, мг КОН на 1 г жира	50,40	39,20
Число омыления, мг КОН на 1 г жира	134,64	129,03
Эфирное число, мг КОН на 1 г жира	95,44	78,63
Количество глицерина, %	5,22	4,30
Йодное число, г I ₂ на 1 г жира	10,15	6,35
pH водной вытяжки	3,50	3,00

Согласно данным, представленным в табл. 2, жир, полученный кислотным способом, темно-коричневого цвета, имеет высокую кислотность, что подтверждается значением pH и кислотным числом, а также увеличенное число омыления. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в [11].

При сравнении физико-химических свойств жира, полученного из необработанной и обработанной шерсти, становится очевидным, что ЭГО приводит к улучшению качественных характеристик шерстного жира. Так, при применении ЭГО снижается кислотное число (с 50,40 до 39,20 мг КОН на 1 г жира), эфирное число (с 95,44 до 78,63 мг КОН на 1 г жира), йодное число жира (с 10,15 до 6,35 г I₂ на 1 г жира). Число омыления снижается на 4% (со 134,64 до 129,03 мг КОН), что численно коррелируется с показателем количества глицерина в жире.

Следует отметить, что применение ЭГО шерсти при кислотном способе жиродобычи приводит к увеличению выхода шерстного жира до 96% по сравнению с количеством жира, полученного из необработанного волокна.

Выводы

1. Установлено, что ИК-спектры образцов шерстного жира, полученного кислотным способом жиродобычи из необработанной шерсти и шерсти после ЭГО, без качественных изменений, профили основных полос поглощения характерные для жира (воска).
2. В результате анализа ИК-спектров шерстного жира установлено, что жир, полученный из шерсти после ЭГО, в 2 раза менее окислен, чем жир, полученный из необработанной шерсти.
3. Определено, что применение ЭГО приводит к улучшению качественных характеристик шерстного жира – снижению кислотного, эфирного, йодного чисел, а также числа омыления.

4. Установлено, что применение ЭГО шерстяного волокна в течение 3 мин на стадии промывки способствует увеличению выхода шерстного жира до 96% по сравнению с количеством жира, полученного из необработанного волокна.

Список использованной литературы

1. Ланолин [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cosmetic.ua/lanolin>.
2. E913 Ланолин [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://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. Wool Grease [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lanolin.com/lanolin-for-industrial-applications/wool-grease-neutral.html>.
6. Пелиховская Т.Н. Что такое жиропот? / Т.Н. Пелиховская, Н.В. Рогачев // Овцы, козы, шерстяное дело. – 2006. – №1. – С. 53-56.
7. Sengupta A. Comprehensive view on chemistry, manufacturing & applications of lanolin extracted from wool pretreatment / A. Sengupta, J. Behera // American Journal of Engineering Research. – 2014. – Vol. 3, Issue 7. – P. 33-43.
8. Мороз А.Н. Анализ способов извлечения шерстного жира из сточных вод фабрик первичной обработки шерсти / А.Н. Мороз, А.Д. Черенков // Вестник НТУ «Харьковский политехнический институт». – 2011. – №12. С. 146-151.
9. Васильева Л.Г. Шерстный жир – ланолин. Сырье и технология \ Л.Г. Васильева, Н.К. Тимошенко. – Волгоград: типография Химпром, 2002.
10. The Lanolin Book (edited by Udo Hoppe). – Hamburg: published by Beiersdorf AG, 1999.
11. Горбунова Л.С. Первичная обработка шерсти / Л.С. Горбунова, Н.В. Рогачев, Л.Г. Васильева, В.М. Колдаев. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 352 с.
12. Базелян Э.М. Искровой разряд / Э.М. Базелян, Ю.П. Райзер. – М.: МФТИ, 1997. – 320 с.
13. Вальтер А.Ф. Электричество / А.Ф. Вальтер, Л.Д. Инге. – 1930. – 83 с.
14. А.с. 105011 (СССР). Способ получения высоких и сверхвысоких давлений / Л.А. Юткин, Л.И. Гольцова. – Заявл. 15.04.50, № 416898; Опубл. в Б.И., 1957, №1.
15. А.с. 129945 (СССР). Способ получения высоких и сверхвысоких давлений и устройство для его осуществления / Л.А. Юткин, Л.И. Гольцова. – Заявл. 29.12.52, № 605995/25; Опубл. в Б.И., 1963, №20.
16. Пат. 38562. UA, МПК (2006), D01C 3/00. Спосіб очищення овечої вовни / Ю.Г. Сарібєкова, А.В. Єрмолаєва, С.А. М'ясников (Україна); заявник і власник Херсонський національний технічний університет. – №u200809732; Заявл. 25.07.2008; Опубл. 12.01.2009, Бюл. №1 – 4 с.
17. Пат. 57641. UA, МПК (2011), C09B 67/00. Спосіб фарбування вовняного волокна / О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарібєкова, А.В. Єрмолаєва, С.А. М'ясников (Україна); заявник і власник Херсонський національний технічний університет. – №u201009018; Заявл. 19.07.2010; Опубл. 10.03.2011, Бюл. №5 – 4 с.
18. Асаулюк Т.С. Определение оптимальных технологических параметров электроразрядной обработки шерстяного волокна перед белением / Т.С. Асаулюк, Ю.Г. Сарибєкова, О.Я. Семешко // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2013. – №5(205). – С. 106-109.
19. Kunik O. High-energy discrete processing in technology of extraction of wool grease / O. Kunik, O. Semeshko, J. Saribekova, S. Myasnikov // Ukrainian Food Journal. – 2014. – №3 – P. 381-388.
20. 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. Сарибєкова // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2016. – №2/6 (80). – С. 40-45.
21. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. – М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
22. Стеле Р. Срок годности пищевых продуктов: Расчет и испытание / [пер. с англ. В. Широкова, под общ. ред. Ю.Г. Базарной]. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.
23. Paquot C. IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives / C. Paquot, A. Hautfenne eds. – 7th ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, UK, 1987. – 347 p.