

УДК 665.238

INFRARED SPECTROSCOPIC RESEARCH OF QUALITATIVE STRUCTURE OF WOOL FAT

A.N. Kunik, O.Ya. Semeshko, Yu.G. Saribyeikova
Kherson National Technical University

Key words:

wool fat,
high-energy discrete processing,
qualitative structure,
IR-spectroscopy

Article history:

Received 10.04.2016
Received in revised form
20.05.2016
Accepted 15.06.2016

Corresponding author:

solgaya@gmail.com

ABSTRACT

IR-spectroscopic research of qualitative structure of the wool fat received by exhaustive extraction and acid way from untreated wool and wool after high-energy discrete processing is carried out on article. As object of research it was used unwashed semifine merino wool with the initial maintenance of fat of $20.7\% \pm 0.7\%$. high-energy discrete processing of fiber conducted in a laboratory setting «Vega-6». Research of qualitative structure of wool fat was spent on IR-Fourier spectrometer «Tensor-37» («Bruker Corporation», Germany).

As a result of the analysis of the received IR-spectra it is defined, that the fat taken from wool after high-energy discrete processing in 1.2-2 times less oxidized than the fat received from untreated wool. According to authors, the action of high-energy discrete processing like action of alkali refining in which result there is an allocation from fat of free fat acids and others hydrated (protein) substances in the form of soaps. This statement can be explained decrease of oxidation of wool fat as a result of the high-energy discrete processing.

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКІСНОГО СКЛАДУ ВОВНЯНОГО ЖИРУ

О.М. Куник, канд. техн. наук,
О.Я. Семешко, канд. техн. наук,
Ю.Г. Сарібекова, д-р техн. наук.

Херсонський національний технічний університет

У статті проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження якісного складу вовняного жиру, отриманого методом вичерпної екстракції та кислотним способом жиродобування з необробленої вовни та вовни після високоенергетичної дискретної обробки. В якості об'єкта дослідження використана непромита напівтонка мериносова вовна з початковим вмістом жиру $20,7 \pm 0,7\%$. Дослідження якісного складу вовняного жиру проводилися на ІЧ-Фур'є спектрометрі «Tensor-37» («Bruker Corporation», Німеччина). В результаті аналізу отриманих ІЧ-спектрів визначено, що жир, вилучений з вовни після попередньої високоенергетичної дискретної обробки в 1,2-2 рази менш окислений ніж жир, вилучений з необробленої вовни.

Ключові слова: вовняний жир, високоенергетична дискретна обробка, якісний склад, ІЧ-спектроскопія.

Постановка проблеми дослідження. В даний час практично весь жиропіт, з якого можна було б виробляти цінний продукт — ланолін (харчова добавка E913), втрачається разом з промивними водами. Крім того, неочищена промивна вода завдає шкоди навколишньому середовищу, призводячи до екологічної проблеми. Відомі способи вилучення вовняного жиру характеризуються значними витратами допоміжних матеріалів і теплової енергії, і як наслідок, мають високу собівартість, а також є неекологічними [1]. Інноваційним напрямком є застосування високоенергетичної дискретної обробки (ВДО).

В раніше проведеній роботі [2] нами встановлено, що ВДО вовняного волокна призводить до покращання фізико-хімічних характеристик вовняного жиру та сприяє більш повному його вилученню.

Мета даного дослідження полягає у встановленні впливу ВДО на якісний склад вовняного жиру, отриманого способом вичерпної екстракції і кислотним способом жиродобування, шляхом застосування сучасного апаратного методу — молекулярно-абсорбційного аналізу в інфрачервоній (ІЧ) області спектра.

Метод молекулярної абсорбційної спектроскопії заснований на поглинанні електромагнітного випромінювання молекулами аналізованої речовини. Молекулярні спектри поглинання на відміну від атомних складаються з більш широких смуг, тому що являють собою суму різних типів переходів молекули з основного стану в збуджений [3]. Молекулярний абсорбційний аналіз в ІЧ області спектра принципово не відрізняється від аналізу в ультрафіолетовій і видимій областях. В основі його лежить взаємодія речовини з електромагнітним випромінюванням великих довжин хвиль. Випромінювання з довжиною хвилі від 2,5 до 500 мкм (ν — від 4000 до 200 см^{-1}) викликає зміну довжин зв'язків і валентних кутів. Таке випромінювання надає молекулі енергії, достатньої тільки для електронних переходів між оберतालними і коливальними рівнями [4].

ІЧ-спектри є повним і однозначним джерелом інформації про склад і структуру молекул, завдяки чому ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації та визначення будови складних органічних сполук в харчових продуктах. При проведенні якісного аналізу сумішей їх компоненти ідентифікують шляхом зіставлення ІЧ-спектрів досліджуваної речовини зі спектром еталона. Кількісні визначення ґрунтуються на вимірюванні інтенсивності поглинання, яка залежить від концентрації речовини, відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера [5]. Метод ІЧ-спектроскопії використовують для визначення жирно-кислотного складу молока і молочних продуктів та контролю вмісту пестицидів і гербіцидів в цих продуктах [6]. ІЧ-спектроскопію застосовують для визначення якості масла і жиру при зберіганні [7].

Методика проведення дослідження. Дослідження проводилися на ІЧ-Фур'є спектрометрі «Tensor-37» («Bruker Corporation», Німеччина), основні характеристики якого представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Основні технічні характеристики спектрофотометра «Tensor-37»

| Найменування параметра | Величина |
|--|---------------------------|
| Спектральний діапазон, см^{-1} | 7500-375 |
| Спектральний діапазон, можливе розширення, см^{-1} | 15000-50 |
| Максимальна спектральна роздільна здатність, см^{-1} | 0,60 |
| Максимальна спектральна роздільна здатність (опція) см^{-1} | 0,30 |
| Відтворюваність хвильового числа, см^{-1} (за парами води атмосфери) | 0,01 |
| Межі абсолютної похибки вимірювань за шкалою хвильових чисел, см^{-1} , за парами води атмосфери (за плівкою полістиролу) | $\pm 0,05$ ($\pm 0,50$) |
| Максимальна швидкість сканування, мм/с | 1,40-25,50 |
| Напруга живлення змінного струму, В | 220 (+10/-15%) |
| Частота, Гц | 50 \pm 1 |
| Споживана потужність, Вт | 180 |

В якості об'єкта дослідження використовувалася непромита напівтонка мериносова вовна з початковим вмістом жиру $20,7 \pm 0,7\%$. Вовняний жир добувався двома способами: безпосередньо з вовни, а також з вовняної води.

Для вилучення вовняного жиру безпосередньо з вовни був обраний найбільш поширений метод вилучення тваринних жирів — метод вичерпної екстракції, згідно з яким вовняне волокно підлягало обробці розчинником (петролейний ефір) у приладі Сокслета протягом 3 год. (не менше 15 переливів). Перед екстракцією вовняне волокно промивалося в холодній воді для видалення поту, після чого звільнене від поту волокно піддавалося ВДО на установці «Вега-6» ($\tau=2$ хв., $T=20-25^\circ\text{C}$, $M=1:200$) [8]. Оброблене волокно висушувалося в термостаті при $T=60^\circ\text{C}$ протягом 20 хв.

Для вилучення жиру з промивної води вовняне волокно після попередньої замочки, промивалося за двохстадійною технологією, яка передбачає наступну послідовність технологічних етапів: попередньо очищена вовна надходить до ванни з ВДО ($\tau=3$ хв.,

$T=20-25^{\circ}\text{C}$, $M=1:200$), де відбувається видалення мінеральних і органічних забруднень, руйнування плівки жирових забруднень на поверхні волокна. Далі вовна надходить на промивання в розчин миючої композиції ($C=0,5$ г/л, $T=45^{\circ}\text{C}$), де відбувається остаточне очищення від мінеральних, органічних і жирових домішок. В якості миючого препарату використовувалася раніше розроблена авторами композиція Сульфід-МПШ, що включає сульфанол, рицинокс-80, Синтанол ДС-10 та диметилсульфоксид [9]. Залишковий вміст жиру вовни, очищеної за запропонованою технологією, становить — 1,63%.

Вовняний жир, що містився в отриманих промивних водах, добувався кислотним способом [1], для чого вовномийні води підкислялись сірчаною кислотою до $\text{pH}=3-3,5$ для руйнування мийної емульсії. Підкислена рідина підігрівалася до $60-70^{\circ}\text{C}$, при цьому вовняний жир виділявся на поверхні у вигляді коричневої маси. Шар розчину, що знаходився під жиром спускався, а жирова маса оброблялася в автоклаві, де від жиру відокремлювався бруд і частинки води.

Перед зняттям спектра на просвіт отримані зразки вовняного жиру піддавалися нагріванню ($T=40^{\circ}\text{C}$), після чого наносилися тонким шаром на скло натрій хлор.

Результати дослідження та їх обговорення. Згідно з даними, представленими на рис. 1, ІЧ-спектри зразків вовняного жиру, отриманих методом вичерпної екстракції з необробленої вовни (1) і вовни після ВДО (2), без якісних змін, профілі основних смуг поглинання характерні для жиру (воску) [10]. При більш детальному вивченні спектрів спостерігаються деякі зміни: у другому зразку жиру утворилася смуга 1716 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ кислотна карбоксильна група), що свідчить про можливу зміну структури зразка після ВДО; розсіяність спектра стала набагато меншою і змінилися інтенсивності коливань деяких груп. Область $3500-3000\text{ см}^{-1}$ можна віднести до деформаційних коливань $-\text{OH}$ групи, причому в першому зразку жиру в порівнянні з другим $-\text{OH}$ груп явно більше.

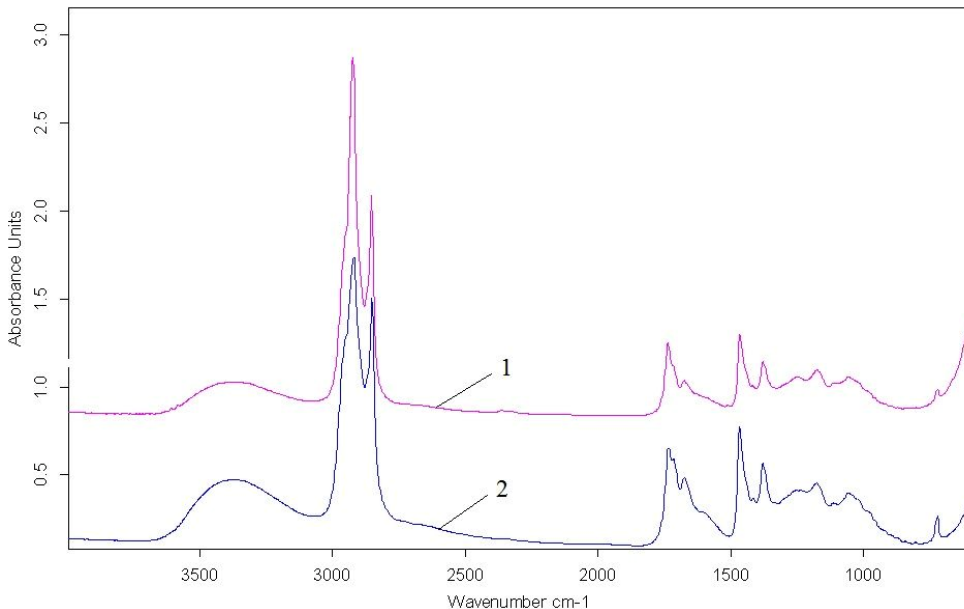


Рис. 1. ІЧ-спектри вовняного жиру, отриманого методом вичерпної екстракції:
1 — жир з необробленої вовни; 2 — жир після ВДО.

Згідно з даними, представленими на рис. 2, ІЧ-спектри зразків вовняного жиру, отриманого кислотним методом жиродобування з необробленої вовни (1) і вовни після ВДО (2), характеризуються відсутністю якісних змін.

У спектрах зразків вовняного жиру (рис. 2) в області $1000-1300\text{ см}^{-1}$ профіль смуг змінюється в порівнянні зі спектром вовняного жиру, отриманого методом вичерпної екстракції (рис. 1), з'являється нова смуга 1109 см^{-1} , характерна для $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ і $\text{C}-\text{OH}$

третинної групи. Також з'являється широка смуга з максимумами при 3350 см^{-1} і 3382 см^{-1} в області $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (відповідно збільшується смуга 1678 см^{-1} , яка відноситься до валентних коливань NH-груп).

Слід зазначити, що при порівнянні ІЧ-спектрів жиру, отриманого різними методами (рис. 1, 2), при кислотному способі вилучення з'являються смуги з максимумами (1553 см^{-1} , 1513 см^{-1}), які відносяться до аміногруп NH_2 (амідо-амінні угруповання, сечовинні, різні набори NH-груп), що також спостерігається і у валентній області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ для NH-груп.

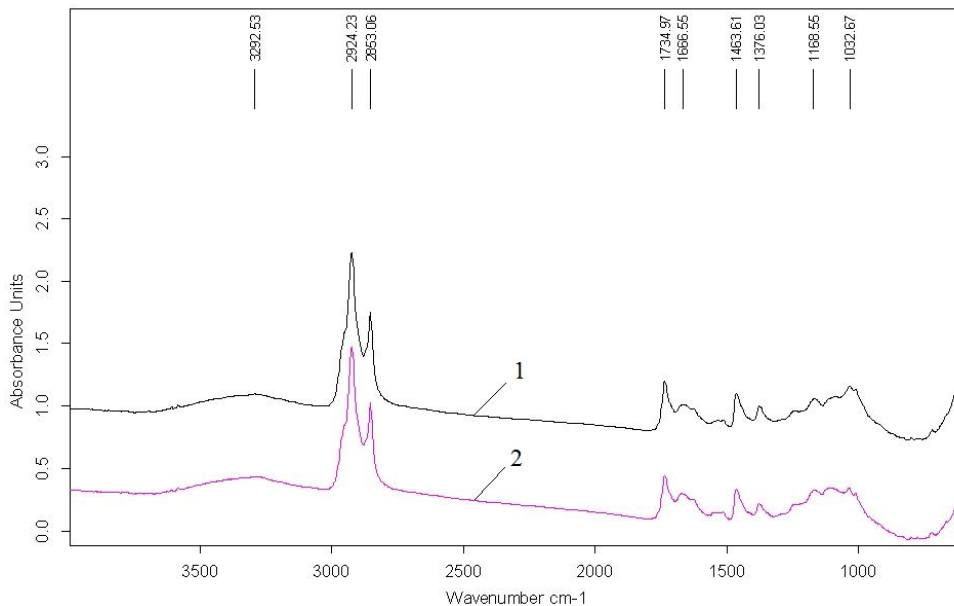


Рис. 2. ІЧ-спектри вовняного жиру, отриманого кислотним способом видобутку жиру: 1 — жир з необробленої вовни; 2 — жир після ВДО.

Далі у роботі отримані ІЧ-спектри використовувалися для визначення якості досліджуваних зразків вовняного жиру.

Відомо [11], що окислювальне псування жирів пов'язане з утворенням гідропероксидів і з'єднань, що містять карбонільну групу. В ІЧ-спектрі жирів і масел є характерні смуги поглинання, пов'язані з деформаційними коливаннями СН-групи (2900 , $1470\text{--}1390\text{ см}^{-1}$) і групи $\text{C}=\text{O}$ ($1770\text{--}1730\text{ см}^{-1}$). Положення смуг в часі не змінюється. При цьому ступінь окислення жиру відбивається на інтенсивності поглинання смуги карбонільної групи, тоді як інтенсивність поглинання у області частот СН-групи залишається незмінною. В зв'язку з цим для кількісного визначення сполук, що містять карбонільну групу, можна застосувати метод внутрішнього стандарту з використанням у якості такого смуги поглинання СН-групи (2900 см^{-1}). Інтенсивність смуг поглинання груп $\text{C}=\text{O}$ і —CH— , знайдених за спектром, виражають у одиницях оптичної щільності, а ступінь окислення (CO) жиру знаходять із співвідношення:

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

де $D_{\text{C}=\text{O}}$ — оптична щільність на смузі групи $\text{C}=\text{O}$; $D_{\text{C-H}}$ — оптична щільність на смузі групи C-H .

В табл. 2 наведені значення ступеня окислення досліджуваних зразків вовняного жиру, розраховані за рівнянням 1.

Аналіз даних, представлених у табл. 2, показав, що ступінь окислення жиру, отриманого способом вичерпної екстракції на 31% менше від ступеня окислення жиру, отриманого

кислотним способом, причому жир, отриманий з вовни після попередньої ВДО, у 1,2-2 рази менше окислений ніж жир, отриманий з необробленої вовни.

Таблиця 2. Вплив способу жиродобування на ступінь окислення вовняного жиру

| Спосіб жиродобування | Ступінь окислення |
|----------------------|-------------------|
| Вичерпної екстракції | |
| з необробленої вовни | 0,45 |
| з вовни після ВДО | 0,38 |
| Кислотний | |
| з необробленої вовни | 0,59 |
| з вовни після ВДО | 0,30 |

Автори статті згодні з тим, що розрахунок ступеня окиснення жиру, отриманого з необробленої вовни методом вичерпної екстракції, проведено неправильно і при правильному розрахунку ступінь окислення складає 0,45, замість 0,59. Однак автори не можуть погодитися з тим, що ступінь окиснення, жиру, отриманого з необробленої вовни методом вичерпної екстракції, складає 0,2. Для доказу свого твердження приводимо розрахунки:

жир отриманий з необробленої вовни методом екстракції (рис. 1, крива 1) $1,25:2,8=0,45$ (допущена помилка, яка була виправлена у статі та відмічена червоним);

жир отриманий з вовни після ВДО методом екстракції (рис. 1, крива 2) $0,65:1,7=0,38$ (розрахунок правильний);

жир отриманий з необробленої вовни кислотним методом (рис. 2, крива 1) $1,33:2,25=0,59$ (розрахунок правильний);

жир отриманий з вовни після ВДО кислотним методом (рис. 2, крива 2) $0,45:1,5=0,30$ (розрахунок правильний);

На думку авторів, дія ВДО подібна до дії лужної рафінації, в результаті якої відбувається виділення з жиру вільних жирних кислот та інших гідратованих (білкових) речовин у вигляді мил. Даним твердженням можна пояснити зменшення ступеня окислення вовняного жиру в результаті дії ВДО.

Висновки.

1. ІЧ-спектри зразків вовняного жиру, отриманого методом вичерпної екстракції і кислотним способом жиродобування з необробленої вовни і вовни після ВДО, без якісних змін, профілі основних смуг поглинання характерні для жиру (воску).

2. При порівнянні ІЧ-спектрів жиру, отриманого різними методами, встановлено, що при кислотному способі вилучення жиру з'являються смуги з максимумами (1553 см^{-1} , 1513 см^{-1}), які відносяться до аміногруп NH_2 (амідо-амінні угруповання, сечовинні, різні набори NH -груп), що також спостерігається і у валентній області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ для NH -груп.

3. Жир, отриманий з вовни після ВДО, у 1,2-2 рази менше окислений ніж жир, отриманий з необробленої вовни.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мороз А.Н. Анализ способов извлечения шерстного жира из сточных вод фабрик первичной обработки шерсти / А.Н. Мороз, А.Д. Черенков // Вісник НТУ «ХПІ». — 2011. — №12. — С. 146—151.

2. Семешко О.Я. Визначення впливу високо-дискретної обробки на якісні показники вовняного жиру / О.Я. Семешко, О.М. Куник, Ю.Г. Сарібекова // Харчова промисловість. — 2015. — №17. — С. 68—73.

3. Use of visible and near-infrared spectroscopy for predicting antioxidant compounds in summer squash (*Cucurbita pepo* spp) // Food Chemistry. — 2014. — Vol. 164. — P. 301—308

4. Huck, C.W. Advances of infrared spectroscopy in natural product research // Phytochemistry Letters. — 2015. — Vol. 11. — P. 384—393.

5. Feng Xu. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review / Feng Xu, Jianming Yu, Tesfaye Tesso, Floyd Dowell, Donghai Wang // Applied Energy. — 2013. — Vol. 104. — P. 801—809.

6. Picy Y. Pesticides and Herbicides: Residue Determination // Reference Module in Food Science, from Encyclopedia of Food and Health. — 2016. — P. 311—318.

7. Prieto N. Predicting fat quality from pigs fed reduced-oil corn dried distillers grains with solubles by nearinfrared reflectance spectroscopy: Fatty acid composition and iodine value / N. Prieto, B. Uttaro, C. Mapiye, T.D. Turner, M.E.R. Dugan, V. Zamora, M. Young, E. Beltranena // Meat Science. — 2014. — Vol. 98, Issue 4. — P. 585—590.

8. 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.

9. Сарибекова Ю.Г. Инновационная технология обработки шерстяного волокна / Ю.Г. Сарибекова, О.Я. Семешко, А.В. Ермолаева // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. — 2013. — №3. — С. 79-83.

10. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. — М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 438 с.

11. 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.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ШЕРСТНОГО ЖИРА

А.Н. Куник, О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарибекова

Херсонский национальный технический университет

В статье проведено ИК-спектроскопическое исследование качественного состава шерстного жира, полученного методом исчерпывающей экстракции и кислотным способом жиродобычи из необработанной шерсти и шерсти после высокоэнергетической дискретной обработки. 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). В результате анализа полученных ИК-спектров определено, что жир, извлеченный из шерсти после высокоэнергетической дискретной обработки, в 1,2-2 раза менее окислен чем жир, полученный из необработанной шерсти.

Ключевые слова: шерстный жир, высокоэнергетическая дискретная обработка, качественный состав, ИК-спектроскопия.