

EFFICIENCY OF CLEANING WOOL-WAX WATER USING ENZYME COMPLEX

N. Sabadash, V. Pasichnyi, A. Marynin, Z. Bakhmut

National University of Food Technologies

Key words:

Lanolin
Enzyme
Kinetics
Purification
High-energy discrete
processing
Wool

ABSTRACT

The article considers the possibility of using enzyme complexes (*Bacillus subtilis* and *Candida lipolytica*) for cleaning wool-wax water obtained after high-energy discrete wool processing. The kinetic graphs of the cleaning process have been calculated. It has been found that the optimal usage of enzyme complex of the given activity is 5% and the duration of the process is 14–15 hours. The obtained lanolin can be used in the production of cosmetics.

Article history:

Received 08.09.2016
Received in revised form
10.10.2016
Accepted 22.10.2016

Corresponding author:

N. Sabadash
E-mail:
npnuht@ukr.net

ЕФЕКТИВНІСТЬ ОЧИЩЕННЯ ВОВНОМІЙНОЇ ВОДИ КОМПЛЕКСОМ ФЕРМЕНТІВ

Н.І. Сабадаш, В.М. Пасічний, А.І. Маринін, Ж.О. Бахмут

Національний університет харчових технологій

*У статті розглянуто можливість застосування комплексу ферментів — продуцентів *Bacillus subtilis* та *Candida lipolytica* для очищення вовномийної води, отриманої методом високоенергетичної дискретної обробки вовни. Отримано кінетичні криві процесу очищення. Встановлено, що оптимальними витратами комплексу ферментів є використання 5-відсоткового розчину заданої активності, тривалість процесу — 14...15 год. Отриманий вовняний жир може застосовуватись при виробництві косметичних засобів.*

Ключові слова: *вовняний жир, фермент, кінетика, очищення, високоенергетична дискретна обробка, вовна.*

Постановка проблеми. Вовняний жир — продукт з неповторними реологічними та біологічними властивостями, який почали використовувати ще в минулому сторіччі як мазеву основу. Він являє собою продукт секреції шкіри овець, який отримують з промивних вод фабрик первинної обробки вовни

різними методами. Вміст вовняного жиру у вовні варіюється залежно від ряду факторів (виду овець, їх походження, а також шкіри вівці, в якій знаходиться фолікул, що продукує вовну) та становить 20...50% від загальної маси вовни.

За хімічним складом очищений вовняний жир (ланолін) є сумішшю нейтральних жирних ефірів, вільних жирних кислот і вільних спиртів, а отже, є натуральним воском. Зовні ланолін подібний до жиру, але порівняно з іншими жирами природного походження хімічно він більш стійкий.

Жирні кислоти в складі ланоліну відносяться до чотирьох типів:

- нормальні кислоти;
- α -оксикислоти (прямий і розгалужений ланцюг);
- ізоокислоти з парним числом атомів вуглецю;
- антеізоокислоти з непарним числом атомів вуглецю.

Аналогічно можна класифікувати спирти, що входять до складу ланоліну:

- аліфатичні спирти (нормальні, розгалужені ізо-, розгалужені антеізо-, структурні діоли);
- стерини (холестерин, дигідрохолестерин);
- тритерпеноїдні спирти (ланостерин, дигідроланостерин, агностерин, дигідроагностерин).

Деякі складові кислотної та спиртової фракцій все ще не виявлені. З урахуванням кількості різних кислот і спиртів, що входять до складу ланоліну, теоретичне число сполук одних тільки моноєфірів у ланоліні перевищує 10 000.

Ланолін має високу стабільність, не окисляється, а також добре змішується з іншими оліями та жирами. Унікальністю вовняного жиру є його здатність утримувати воду до 300%, без втрати мазеподібної консистенції, гліцерин — до 140%, 70-відсотковий етанол — до 40% з утворенням емульсій типу «вода/олія» [1].

Завдяки цим властивостям ланолін і продукти його переробки широко використовуються в косметичній фармацевтичній промисловостях, зокрема при виробництві засобів по догляду за шкірою немовлят, як основи мазей, як один із компонентів губних помад і косметичних кремів.

Використання засобів, що містять ланолін, позитивно позначається на стані сухої та подразненої шкіри: вона стає більш м'якою і сяючою. Також ланолін відновлює клітини шкіри, заживляє мікроскопічні тріщини, ранки і подряпини.

Крім того, ланолін застосовують у харчовій промисловості. Згідно з Міжнародною системою класифікації «The International Numbering System for Food Additives» (INS), він є харчовою добавкою з кодом E-913. Проте його застосування дозволено не в усіх країнах через відсутність доказової бази з безпеки речовини. В харчовій промисловості ланолін дозволено використовувати в США, Канаді, Україні як глазуруючий агент і антифламінг. Глазур з додаванням E-913 надає блиску і приємного зовнішнього вигляду продукції, а також відіграє важливу роль у формуванні смаку, наприклад, використовується в борошняних виробках, цукерках, шоколаді, драже, жувальній гумці тощо. Антифламінги запобігають піноутворенню і сприяють однорідній консистенції продукту. Поширене застосування ланоліну як компоненту покривних

сумішей для фруктів та овочів (яблук, груш, апельсинів, персиків, слив, помідорів тощо), для надання привабливого товарного зовнішнього вигляду і подовження терміну зберігання.

Незважаючи на велику кількість позитивних факторів, які має ланолін, є один, який заважає його широкому використанню, — ланолін може викликати алергію. Алергічний контактний дерматит від ланоліну та його похідних вивчався протягом останніх десятиліть. Однією з причин підвищеної чутливості є те, яким методом був отриманий ланолін, і рівень його очищення, а також порода овець та їх географічне розташування.

Аналіз літературних джерел, здійснений у вибірці з 1950 р., дає змогу стверджувати, що основною складовою ланоліну, яка викликає алергічний контактний дерматит, є наявність фракції вільного спирту. Також важливим фактором, який викликає алергію, названо кількість миючих засобів і пестицидів [7], що залишаються в ланоліні після обробки, кількість ланоліну, яку додають у виробі, і схильність кожної людини до алергії [2].

У Великій Британії в 2002 р. було проведено тестування медичного високоочищеного ланоліну, з якого видалили всі залишки мийних засобів. У зразках вміст спиртової фракції становив менше 3%, залишок пестицидів — 1мг/кг. Тестування ланоліну проводили на 3 групах пацієнтів, які раніше показували позитивні реакції на ланолін, а на цей вид — позитивна реакція була тільки в одній особі з трьох груп [2].

Проте, незважаючи на можливість появи алергії, ланолін не втрачає свої позиції по кількості використання у косметичній, фармацевтичній і харчовій промисловості. До 2008 р. ланолін виробляли на десятках заводів по всьому світу, однак багато підприємств в Європі, Австралії та США довелося закрити через тривалу кризу текстильної галузі. З 2010 р. Китай став лідером з виробництва ланоліну, однак продукція не відповідає європейським стандартам якості. Сьогодні деякі з найбільших і найсучасніших у світі фабрик, що розміщені у Китаї, повністю задовольняють потреби європейських і американських покупців.

В Україні виробництво ланоліну на вітчизняних підприємствах не здійснюється через недостатні теоретичні уявлення про даний процес, не кажучи вже про абсолютну відсутність ефективних технологій. Жировмісні промивні води фабрик без очищення зливаються у каналізацію, що негативно впливає на навколишнє середовище. Виробництво ланоліну на території України є актуальним як з екологічної, так і економічної точки зору, оскільки сьогодні промислові потреби в ланоліні задовольняються його закупівлею за кордоном.

До основних методів вилучення вовняного жиру із стічних вод від промивки вовни відносяться хімічні та фізико-механічні. При хімічних методах вовномийні води можуть оброблятися кислотою, хлорним вапном, хлористим кальцієм, бентонітом або гексаном. Повнота вилучення жиру при цьому може досягати 90%, але такий ланолін має домішки миючих засобів, підвищену кислотність (до 30%) і темний колір.

В основі фізико-механічних методів лежать процеси обробки вовномийних вод повітрям або у відцентровому полі. Найбільш поширеними є сепараторний і флотаційно-сепараторний методи. Ефективність процесу сепарації

складає 30...60% і залежить від багатьох факторів, але основним фактором є концентрація жиру у вихідному розчині. Цей метод забезпечує отримання якісного жиру, який має світле забарвлення і кислотність не більше 3%. Однак повнота вилучення жиру при цьому становить близько 60% [3].

Існуючі способи вилучення вовняного жиру із стічних вод фабрик первинної обробки вовни мають суттєві недоліки (неповне вилучення жиру, великі енерговитрати, неможливість використання очищених стічних вод у повторному технологічному циклі).

Спочатку проводилася екстракція в апараті Сокслета з використанням ди-хлоретану. Проте через можливі екологічні наслідки використання цього розчинника та для скорочення часу підготовки зразків були застосовані нові методи, щоб пришвидшити процес екстракції і зробити його безпечнішим.

Проведення екстракції з використанням діоксиду вуглецю є чудовим методом з огляду на екологічні й токсикологічні фактори. При цьому найбільший вихід екстрактивних речовин отримують за температури 80 °С та тиску вище 38 МПа. Використання CO₂ дозволяє мінімізувати використання хлорованих органічних розчинників [4].

Оскільки ланолін має злегка полярну хімічну природу, додавання полярного розчинника дозволяє підвищити розчинність. R. Alzaga та ін. [5] як розчинники використовували ряд від гексану до ацетону в різних пропорціях. Виявилось, що ацетон краще підходить як розчинник. Однак з результатів попередніх досліджень видно, що етанол дає подібну, а іноді більшу, ніж ацетон продуктивність через його спорідненість до компонентів ланоліну [5].

Метою дослідження є очищення вовняного жиру, отриманого шляхом високоенергетичної дискретної обробки (ВДО) вовни комплексом ферментів — продуцентів *Bacillus subtilis* та *Candida lipolytica*.

Матеріали і методи. Було проведено серію досліджень щодо ефективності процесу очищення вовняного жиру, отриманого методом ВДО, комплексом ферментів — продуцентів *Bacillus subtilis* (фермент 1) та *Candida lipolytica* (фермент 2) у рекомендованому раціональному для їх використання співвідношенні 1:4 [6]. Фермент 1 — продуцент *Bacillus subtilis* являє собою суміш протеази і ліпази для видалення забруднень з білків і жирів. Фермент 2 — продуцент *Candida lipolytica* використовували як знежирювач.

Для досліджень використовувалася вовняний жир, отриманий з непромитої напівтонкої мериносової вовни з початковим вмістом жиру 20,7±0,7%. ВДО вовни проводилася у водопровідній воді за температури 25 °С на лабораторній установці при постійних параметрах напруги та частоти імпульсів з тривалістю обробки від 30 до 300 с [8].

Для вилучення жиру з промивної води вовняне волокно після попереднього замочування промивалося за двостадійною технологією, яка передбачає таку послідовність технологічних етапів: попередньо очищена вовна надходить до ванни з ВДО ($\tau = 3$ хв, $T = 20...25$ °С, $M = 1:200$), 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, $T = 45$ °С), де відбувається остаточне очищення від мінеральних, органічних і жирових домішок. Як миючий засіб використо-

увалася композиція Сульсід-МПШ, що включає сульфанол, рицинокс-80, Синтанол ДС-10 і диметилсульфоксид [9]. Залишковий вміст жиру вовни, очищеної за запропонованою технологією, становить 1,63%.

У ході досліджень готували серію проб, в які вводили комплекс ферментів 1 та 2 у співвідношенні 1:4. В кожену пробу додавали ферменти у кількостях від 1 до 7%. Експеримент проводили за температури 40 °С та рН 7, які є оптимальними для даних ферментів. Вміст жиру, який гідролізувався, визначали (методом Сокслета) через кожні 5 годин. Загальна тривалість процесу становила 20 годин.

Проби, які було відібрано в процесі очищення через 5, 10, 15, 20 год, витримували на киплячій водяній бані протягом 15 хв для інактивації ферментів. В охолоджених пробах визначали вміст жиру.

При розробленні технологічного режиму ферментативного очищення вовномийної води важливим моментом є визначення оптимальної кількості ферменту й тривалості процесу, тому що від цих чинників залежать не тільки технологічні, але і техніко-економічні показники. Швидкість ферментативної реакції пропорційна концентрації ферменту, однак у промислових процесах збільшення витрат ферменту призводить до збільшення собівартості продукції, погіршення її якості в результаті збільшення небажаних домішок, які вносяться разом з ним. Тому важливо визначити оптимальну кількість ферменту для каталізу процесу, який забезпечує отримання продукту із заданими показниками.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 представлено залежність вмісту жирової фракції у вовномийній воді від витрат комплексу ферментів — продуцентів *Bacillus subtilis* і *Candida lipolytica*.

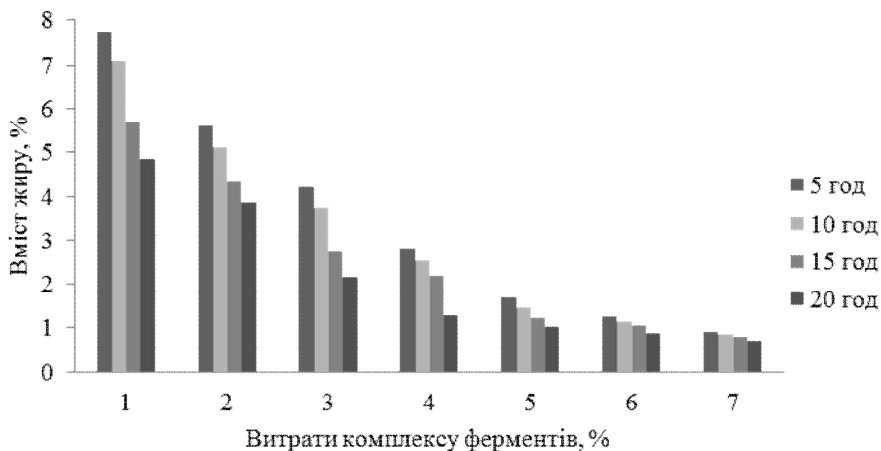


Рис. 1. Залежність вмісту жирової фракції у вовномийній воді від витрат комплексу ферментів — продуцентів *Bacillus subtilis* і *Candida lipolytica*

З отриманих даних (рис. 1) видно, що вміст жиру зменшується при збільшенні кількості внесеного комплексу ферментів, проте до визначеної межі. При збільшенні кількості ферментів до 5% і більше спостерігається помітне зниження приросту швидкості реакції, особливо наприкінці процесу, тому

збільшувати витрати ферменту понад цю величину недоцільно з економічної точки зору. Оптимальними витратами комплексу ферментів є 5%. За менших витрат перебіг процесу не є повним.

За експериментальними даними було побудовано залежність залишкового вмісту жиру в процесі очищення вовномийної води від жирової фракції комплексом ферментів — продуцентів *Bacillus subtilis* і *Candida lipolytica* за різних витрат ферментів. Результати досліджень наведено на рис. 2.

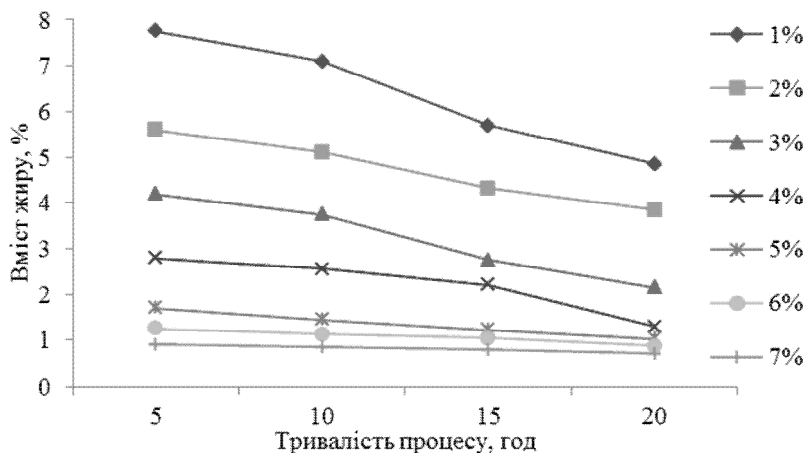


Рис. 2. Кінетика процесу очищення вовномийної води від жирової фракції комплексом ферментів *Bacillus subtilis* і *Candida lipolytica* за різних витрат

З рис. 2 видно, що процес очищення вовномийної води від жирової фракції доцільно проводити протягом 15 год, оскільки при збільшенні часу вміст жиру в пробі знижується несуттєво. При зменшенні тривалості перебіг процесу не є повним.

Висновки

На основі результатів досліджень встановлено, що очищення вовномийної води, отриманої методом високоенергетичної дискретної обробки вовни, може бути реалізовано за допомогою використання комплексу ферментів із продуцентів *Bacillus subtilis* і *Candida lipolytica* у співвідношенні 1:4.

Визначено й обґрунтовано раціональні параметри очищення вовняного жиру. Встановлено, що оптимальними витратами комплексу ферментів є їх використання у 5-відсотковому розчині при тривалості процесу до 15 год.

Література

1. Eychenne V. Near-critical solvent extraction of wool with modified carbon dioxide — experimental results / V. Eychenne, S. Sáiz, F. Trabelsi, F. Recasens // J. Supercrit. Fluid. — 2001. — № 21. — С. 23—31.
2. Warsaw E. Lanolin Allergy: History, Epidemiology, Responsible Allergens, and Management / E. Warsaw, B. Lee // American Contact Dermatitis Group. — 2008. — № 19. — С. 63—72.
3. Мороз А.Н. Анализ способов извлечения шерстяного жира из сточных вод фабрик первичной обработки шерсти / А.Н. Мороз, А.Д Черенков // Вісник НТУ «ХП». — 2011. — № 12. — С.146—151.

4. *Krsinic G.L.* Proceedings of the IWTO Harrogate Meeting / G.L. Krsinic, S.L. Ranford, D.A. Rankin, R.J. Walls // Report. — 1995. — № 18.

5. *Alzaga R.* Development of a novel supercritical fluid extraction procedure for lanolin extraction from raw wool / R. Alzaga, E. Pascual, P. Erra, J. M. Bayona // Anal. Chim. Acta 381. — 1999. — С. 39—48;

6. *Zheng L.* Bio-scouring process optimization of wool fiber and wastewater utilization / L. Zheng, B. Du, L. Wang // The Journal of The Textile Institute. — 2011. — Т. 103, № 2. — С. 159—165.

7. *Левчук І.В.* Оцінка залишкового вмісту пестицидів у вовняному жирі при очищенні вовни з використанням високоенергетичної обробки / І.В. Левчук, В.А. Кіщенко, А.І. Українець, М.І. Осейко, В.М. Пасічний, А.І. Маринін // Вісник ХНТУ. — 2016. — № 2 (57). — С. 166—171.

8. *Куник О.М.* ІЧ-спектроскопічне дослідження якісного складу вовняного жиру / О.М. Куник, О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарібекова // Харчова промисловість — 2016. — № 19. — С.51—56.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ШЕРСТОМОЙНОЙ ВОДЫ КОМПЛЕКСОМ ФЕРМЕНТОВ

Н.И. Сабадаш, В.Н. Пасечный, А.И. Маринин, Ж.А. Бахмут

Национальный университет пищевых технологий

*В статье рассмотрена возможность применения комплекса ферментов (продуцентов *Bacillus subtilis* и *Candida lipolytica*) для очистки шерстомойной воды, полученной методом высокоэнергетической дискретной обработки шерсти. Рассчитаны кинетические кривые процесса очистки. Установлено, что оптимальной затратой комплекса ферментов является использование 5-процентного раствора заданной активности, продолжительность процесса — 14...15 часов. Полученный шерстяной жир можно применять в производстве косметических средств.*

Ключевые слова: шерстяной жир, фермент, кинетика, очистка, высокоэнергетическая дискретная обработка, шерсть.