



Зв'язок структурних ліпідів вовни овець з її окремими макроструктурними компонентами, хімічним складом та фізичними показниками

П. В. Стапай, Н. П. Стахів, В. М. Ткачук, О. О. Смолянінова

nadiia_sudir@ukr.net

Інститут біології тварин НААН,
вул. В. Стуса, 38, м. Львів, 79034, Україна

Представлено дані про особливості структурної організації, хімічного складу та фізичних показників вовни овець різних порід залежно від типу їхнього волосного покриву. Встановлено, що найменший вміст β -кератоци (10,2%) і найбільший вміст α -кератоци (64,4%) є в пухових волокнах вівцематок української гірськокарпатської породи. Тонка вовна асканійських тонкорунних вівцематок та вівцематок прекос містить, відповідно, 12,9 і 11,5% β -кератоци, а найбільше її в остьових волокнах гірськокарпатських вівцематок (15,1%). Проте в пухових волокнах цих маток і маток породи прекос найбільший вміст γ -кератоци (28,4 і 28,7%), загального Сульфору і цистину (2,9 і 2,9 та 11,2 і 11,5%), натомість в остьових волокнах найменший вміст як γ -кератоци (58,2%), так і Сульфору та цистину (2,7 та 9,0%). Встановлено, що різні категорії волокон містять різну кількість загальних ліпідів. Найменше вільних ліпідів — у тонкому пуху гірськокарпатських маток (0,75%), тонкій вовні маток прекос (0,71%) й асканійських тонкорунних (0,83%), а найбільше — у напівгрубій ості гірськокарпатських овець (1,39%). Для зв'язаних ліпідів встановлено діаметрально протилежну відмінність: найбільшу кількість ліпідів виявлено в тонкому пуху (1,85%), а найменшу — у напівгрубій ості (1,47%). В остьових волокнах найбільше вільних ліпідів припадає на фракцію неестерифікованого холестеролу (64,9% проти 56,5% в пуху, 57,7 у вовні асканійських тонкорунних маток і 63,3% — у прекосів), а найменше у них фракції неестерифікованих жирних кислот (9,6%) та ще однієї стеринної фракції (9,2%). У волокнах овець породи прекос найменший вміст естерифікованого холестеролу (8,9%) і найбільший вміст неестерифікованих жирних кислот. Натомість фракція полярних ліпідів майже на 50% складається з керамідів і сульфоліпідів (понад 20%). Водночас у фракції зв'язаних ліпідів на кераміди припадає не більше 40%. Фізичні показники вовни певною мірою відображають особливості її структури та хімічного складу. Так, остьові волокна мають найвищу міцність (9,1 сН/текс) і тонину (48,8 мкм), що закономірно, оскільки в ості є найбільший вміст β -кератоци, тобто кутикули, і найбільша кількість ліпідів. Натомість найтоншими є пухові волокна (16,9 мкм), вони ж найслабші (7,0 сН/текс) — саме ці волокна містять найменше β -кератоци. Отже, між вмістом фракції вільних ліпідів та діаметром волокон є пряма залежність ($r = 0,996; 0,887; 0,746$, відповідно, для пуху, тонкої та напівгрубої вони), а між вмістом зв'язаних ліпідів — обернена ($r = -0,993; -0,995; -0,694$).

Ключові слова: вівці, вовна, структура, ліпіди, кератоци, Сульфур, цистин, міцність, тонина волокон

Підвищення вовнової продуктивності овець та покращення якості вовни було і залишається актуальним завданням. Воно неможливе без розкриття механізмів вовноутворення і низки питань, пов'язаних з дослідженням структури і хімічного складу вовни — тобто показників, які визначають фізичні властивос-

ті волокон, а отже і технологічну якість цієї сировини загалом. Як відомо, основним компонентом вовняних волокон, що визначає їхні структурні та фізико-хімічні властивості, є кератин, який належить до групи нерозчинних протеїнів зі значним вмістом Сульфору [15]. Чиста, суха і знежирена вовна майже на 98% скла-

дається з цього протеїну. Відомо, що після розриву дисульфідних зв'язків за допомогою хімічних чинників кератин вовни розчиняється у слаболужних розчинах, з яких фракціонуванням виділяють три основні фракції, названі умовно α -, β - і γ -кератолами [4, 5, 16]. Альфа-кератоза (50–60% маси волокна) характеризується низьким вмістом Сульфуру (близько 2%), відповідає протеїну макро- і мікрофібрил клітин коркового шару. Бета-кератоза — це мембрани веретеноподібних клітин і клітинних ядер та найстійкіші фібрили коркового шару, а також оболонка волокна, тобто його кутикула. На її частку припадає усього 10–15% маси волокна. Гамма-кератоза — міжволокниста субстанція або цементуюча речовина, тобто матрикс волокна (близько 30% маси вихідної вовни), характеризується як протеїн з високим вмістом Сульфуру (в середньому 6%).

Структура кератинових волокон містить також невелику кількість ліпідів (до 3% від сухої маси волокна), які є як у вільному, так і ковалентно зв'язаному стані через ефірний чи тіоефірний зв'язок з протеїнами волоса, є головними компонентами плазматичних мембран клітин волоса і визначають його поверхневі властивості, зокрема формування водонепроникного шару [6, 9, 10, 16, 17]. За даними [22], до складу цих ліпідів входять (мг/г): жирні кислоти — 2,4–4,0, холестерол сульфат — 0,7–2,9, кераміди — 0,6–1,4, холестерол — 0,3–1,4 і невелика кількість жирних спиртів. Значна кількість ліпідів кератину припадає на сульфоліпіди, які утворюють різні за кількістю комплекси з протеїнами. Вовна з високим вмістом Сульфуру і сульфоліпідів має кращі фізико-механічні показники, зокрема міцність волокон на розрив [2, 3]. Наявність ліпідів у волокнах може впливати на їхні гідрофобні властивості [14], дифузію та сорбцію, стійкість до кліматичних умов, процеси поживтіння, а також на фізичні властивості волокон при розтягуванні, фарбуванні [12, 13]. Показано, що на вміст і склад структурних ліпідів вовни впливають вікові, сезонні та аліментарні фактори [18, 19].

Матеріали і методи

Для досліджень використано зразки вовни річного росту повновікових вівцематок асканійської тонкорунної породи, породи прекокс та вівцематок української гірськокарпатської породи. Вовну гірськокарпатських овець розділяли окремо на тонкий пух і напівгрубу ость. Зразки вовни спочатку промивали у нейтральному миючому засобі за температури води +40...+50°C, висушували та очищали від сторонніх домішок, відтак екстрагували залишковий жир (віск) в апараті Соксклетта чотирьохлористим вуглецем. Для отримання внутрішніх (структурних) ліпідів волокна, після доведення їх до постійної сухої маси за температури +105°C, подрібнювали до порошкоподібного стану в металевій ступці за

допомогою рідкого азоту. Наважку порошку (2 г) поміщали у знежирений пакет з фільтрувального паперу і екстрагували в апараті Соксклетта хлороформ-метаноловою сумішшю (2:1) впродовж 5 год.

Загальну кількість ліпідів визначали ваговим методом, а їхній склад — методом тонкошарової хроматографії з використанням силікагелю марок L 5/40 і LS 5/40. Розділення загальних ліпідів на окремі класи проводили у системі петролейний і діетиловий ефір у співвідношенні 4:1, а полярних ліпідів — у системі хлороформ-метанол-вода (65:25:4). Окремі класи ліпідів ідентифікували порівнянням хроматограм зразків з хроматограмою, на яку були нанесені окремі свідки, а їх кількісне визначення — вимірюванням на спектрофотометрі інтенсивності зафарбування після спалювання окремих ліпідних плям селікагелю концентрованою сірчаною кислотою [20]. Для отримання зв'язаних структурних ліпідів використовували методику лужного омилення за P. W. Wertz [21].

Вміст Сульфуру визначали за методом І. А. Макара та співавторів [11], а цистину — за методом Фоліна-Марензі у модифікації Г. Цана і К. Траумана [23]. Тонину вовни визначали за допомогою мікрометра, а міцність волокон на розрив — на апараті ДШ-3М [7].

Протеїни вовни (кератоли) фракціонували окисненням надмурашиною кислотою з наступним розчиненням у лузі [1] та відновленням за допомогою їх поетапної екстракції із застосуванням розчину 2-меркаптоетанолу різних концентрацій за присутності денатурувальних агентів [8].

Метою наших досліджень було з'ясувати зв'язок структурних ліпідів волокон з їхніми окремими макроструктурними компонентами, хімічним складом та фізичними показниками вовни овець різних порід, зокрема асканійської тонкорунної, української гірськокарпатської та прекокс.

Результати й обговорення

У результаті проведених досліджень встановлено, що найменший вміст β -кератоли є у пухових волокнах гірськокарпатських вівцематок — 10,2%. У тонкій вовні асканійської тонкорунної породи та породи прекокс є приблизно однакова кількість протеїнів цієї фракції — відповідно, 12,9 і 11,5%. Найбільша їх кількість міститься в остьових волокнах овець української гірськокарпатської породи — 15,1% (табл. 1).

Отримані нами дані щодо вмісту у вовні овець різних порід загального Сульфуру і цистину узгоджуються з даними макроструктури вовни. Так, для пухових волокон вівцематок української гірськокарпатської породи та вівцематок породи прекокс, які містять найбільшу кількість γ -кератоли, характерний найвищий вміст Сульфуру та цистину — 2,9 і 2,9 та 11,2 і 11,5% відповідно. Натомість в остьових волокнах значно нижчий вміст як γ -кератоли, так і Сульфуру і цистину — 2,7 і 9,0%. І це закономірно, адже саме γ -кератоза, як

уже було сказано, має найбільший вміст Сульфуру, який переважно міститься у цистині (рис. 1).

У результаті проведених досліджень встановлено (рис. 2), що різні категорії вовняних волокон містять різну кількість загальних ліпідів. Найменшу кількість вільних внутрішніх ліпідів виявлено в тонкому пуху гірськокарпатських маток — 0,75%, тонкій вовні маток породи прекос — 0,71%, асканійських маток — 0,83%. Найбільшою їх кількість була у напівгрубій вовні гірськокарпатських маток — 1,39%. Стосовно зв'язаних ліпідів, то навпаки, найбільшу їх кількість виявлено в тонкому пуху — 1,85%, а найменшу — в напівгрубій ості — 1,47%.

Але, якщо підсумувати загальну кількість вільних і зв'язаних ліпідів, то їх кількість у різних категоріях волокон майже однакова. Зокрема, пух містить 2,6%, а вовна асканійських тонкорунних овець, овець породи прекос і ость гірськокарпатських маток — відповідно, 2,7, 2,3 і 2,9%.

Такий розподіл загальних ліпідів пов'язаний зі структурною будовою волокна. Зокрема, вільні ліпіди локалізовані головню в кутикулі, яка кількісно становить не більше 15%. Імовірно, частка цих ліпідів походить із поверхневого воску, але більшою мірою ті, які втратили зв'язок з протеїнами волокна ще у процесах його кератинізації або інших причин. Отже, різне співвідношення вільних і зв'язаних ліпідів в пуху, тонкій і напівгрубій вовні можна пояснити особливостями структурної організації цих волокон. Можна також припустити, що між вмістом структурних ліпідів вовни і β -кератозою існує позитивна кореляція. Проте це більшою мірою стосується вільної фракції ліпідів. Водночас найбільшу кількість зв'язаних ліпідів (1,9%) містять пухові волокна, які характеризуються найбільшою кількістю α -кератози — 61,4%, і найменшою кількістю β -кератози — 10,2%.

За умов наших досліджень методом тонкошарової хроматографії у системі петролейний ефір-діетиловий ефір (4:1) внутрішні ліпіди вовни розділяли на чотири фракції, а у системі хлороформ-метанол-вода (65:25:4) — на п'ять фракцій.

Аналізуючи дані якісного складу ліпідів, ми зауважили (табл. 2), що в остьових волокнах гірськокарпатських маток найбільша кількість вільних ліпідів припадає на фракцію неестерифікованого холестеролу: 64,9% проти 56,5% в пуху, 57,7 у вовні асканійських тонкорунних маток і 63,3% — маток породи прекос. Усі інші фракції, особливо фракція естерифікованого холестеролу, є в меншій кількості, а найменшу кількість цієї фракції (8,93%) виявлено у ліпідах вовни овець породи прекос. Натомість вовна цих тварин містить найбільшу кількість неестерифікованих жирних кислот. Ми не встановили суттєвих відмінностей у складі ліпідів, які розділяли у полярній системі (хлороформ-метанол-вода), окрім вірогідно більшого вмісту сульфоліпідів і меншого вмісту гліколіпідів найвищої полярності у вовні вівцематок породи прекос.

Таблиця 1. Макроструктура вовни овець різних порід, % ($M \pm m$, $n=4$)
Table 1. Macrostructure of different breeds sheep wool, % ($M \pm m$, $n=4$)

| Кератоза / Keratosis | Порода / Breed | | | |
|----------------------|--|------------------|---|----------------------|
| | Асканійська тонкорунна Ascanian fine-woolen | Прекос Prekos | Українська гірськокарпатська Ukrainian Carpathian Mountain | Ость Guard fibers |
| | | | Пух Thin wool | Ость Guard fibers |
| α | 61,18 \pm 2,84 | 59,83 \pm 1,95 | 61,37 \pm 3,30 | 58,23 \pm 1,60 |
| β | 12,95 \pm 0,47 | 11,47 \pm 0,61 | 10,23 \pm 0,52** | 15,10 \pm 0,64*** |
| γ | 25,87 \pm 2,64 | 28,70 \pm 2,28 | 28,40 \pm 2,98 | 26,67 \pm 1,25 |

Примітка. Тут і надалі статистично вірогідні різниці між різними породами: * — $P < 0,05$; ** — $P < 0,01$; *** — $P < 0,001$; між пуховими та остьовими волокнами української гірськокарпатської породи: * — $P < 0,05$; ** — $P < 0,01$; *** — $P < 0,001$.
Note. Here and in the future statistically significant differences between different breeds: * — $P < 0,05$; ** — $P < 0,01$; *** — $P < 0,001$; between thin wool and guard fibers of Ukrainian Carpathian Mountain Breed: * — $P < 0,05$; ** — $P < 0,01$; *** — $P < 0,001$.

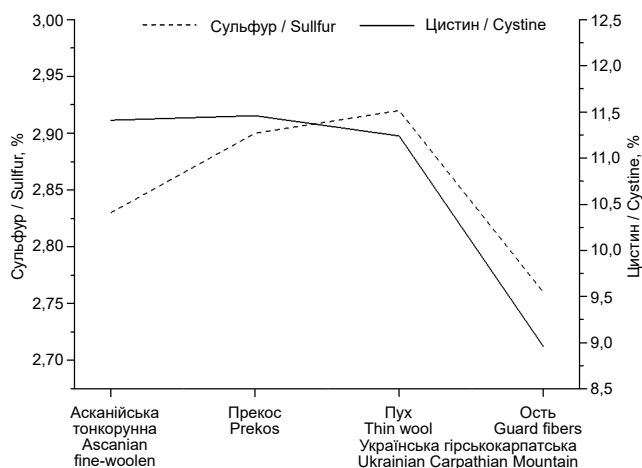


Рис. 1. Вміст Сульфуру і цистину у вовні овець різних порід
Fig. 1. Sulfur and cystine content in the wool of sheep of different breeds

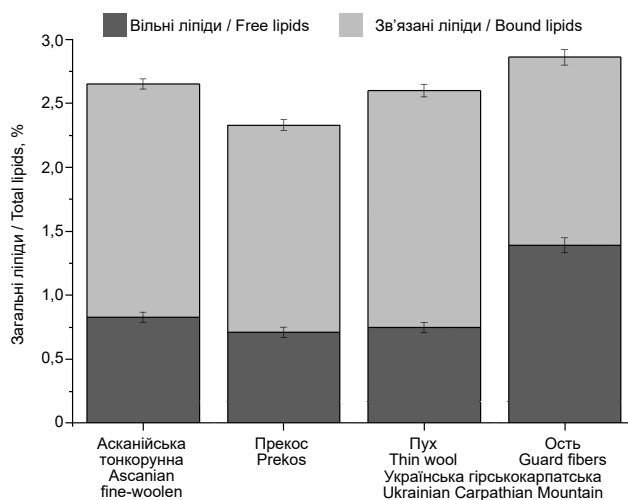


Рис. 2. Вміст внутрішніх ліпідів у вовні овець різних порід
Fig. 2. The internal lipids content in the wool of sheep of different breeds

Таблиця 2. Склад вільних внутрішніх ліпідів вовни овець різних порід, % (M±m, n = 3–5)
Table 2. Free internal lipids composition of different breeds sheep wool, % (M±m, n = 3–5)

| Ліпіди Lipids | Порода / Breed | | | |
|---|--|------------------|---|---------------------|
| | Асканійська тонкорунна Ascanian fine-woolen | Прекоп Prekos | Українська гірськокарпатська Ukrainian Carpathian Mountain | |
| | | | Пух / Thin wool | Ость / Guard fibers |
| Ліпіди, розділені у системі петролейний ефір-диетиловий ефір (4:1) / Lipids separated in the system petroleum ether-diethyl ether (4:1) | | | | |
| Неестерифікований холестерол Unesterified cholesterol | 57,66±1,37 | 63,28±0,42* | 56,54±2,63 | 64,92±0,79*** |
| НЕЖК / Non-esterified fatty acids | 10,35±0,53 | 14,58±0,76** | 10,41±0,83 | 9,60±0,36 |
| Стеринова фракція / Sterol fraction | 12,51±0,97 | 13,21±0,70 | 12,54±0,74 | 9,25±0,49** |
| Естерифікований холестерол Esterified cholesterol | 19,49±0,90 | 8,93±0,36*** | 20,51±1,10 | 16,25±0,72** |
| Ліпіди, розділені у системі хлороформ-метанол-вода (65:25:4) / Lipids separated in the chloroform-methanol-water system (65:25:4) | | | | |
| Гліколіпіди найвищої полярності Highest polarity glycolipids | 6,17±0,15 | 3,92±0,20*** | 5,95±0,30 | 5,83±0,30 |
| Холестерол сульфат Cholesterol sulfate | 10,55±0,34 | 9,97±0,40 | 10,62±0,42 | 10,26±0,27 |
| Глюкозилцераміди Glucosylceramides | 13,79±0,38 | 14,03±0,59 | 12,77±0,50 | 15,32±0,66+ |
| Сульфоліпіди / Sulpholipids | 20,52±0,30 | 23,03±0,90* | 20,84±0,27 | 20,43±0,89 |
| Цераміди / Ceramides | 48,98±0,43 | 49,05±0,88 | 49,83±0,47 | 48,16±0,53 |

Таблиця 3. Склад зв'язаних внутрішніх ліпідів вовни овець різних порід, % (M±m, n = 3–5)
Table 3. The composition of bound internal lipids of different breeds sheep wool, % (M±m, n = 3–5)

| Ліпіди Lipids | Порода / Breed | | | |
|---|---|------------------|---|---------------------|
| | Асканійська тонкорунна Ascanian fine- woolen | Прекоп Prekos | Українська гірськокарпатська Ukrainian Carpathian Mountain | |
| | | | Пух / Thin wool | Ость / Guard fibers |
| Ліпіди, розділені у системі петролейний ефір-диетиловий ефір (4:1) / Lipids separated in the system petroleum ether-diethyl ether (4:1) | | | | |
| Неестерифікований холестерол Unesterified cholesterol | 26,47±0,95 | 24,06±0,66 | 25,49±1,01 | 29,10±0,96* |
| НЕЖК / Non-esterified fatty acids | 16,51±1,00 | 20,10±0,77* | 16,61±0,38 | 22,50±0,60**** |
| Стеринова фракція / Sterol fraction | 16,58±0,62 | 16,39±0,53 | 16,58±0,58 | 16,49±0,83 |
| Естерифікований холестерол Esterified cholesterol | 40,43±1,27 | 39,45±1,46 | 41,33±0,82 | 31,91±0,86**** |
| Ліпіди, розділені у системі хлороформ-метанол-вода (65:25:4) / Lipids separated in the chloroform-methanol-water system (65:25:4) | | | | |
| Гліколіпіди найвищої полярності Highest polarity glycolipids | 5,20±0,24 | 4,24±0,29 | 5,20±0,47 | 5,44±0,52 |
| Холестерол сульфат Cholesterol sulfate | 3,01±0,21 | 4,17±0,15 | 2,89±0,21 | 4,76±0,30**** |
| Глюкозилцераміди Glucosylceramides | 12,78±1,03 | 13,63±0,83 | 12,80±0,33 | 13,04±0,48 |
| Сульфоліпіди / Sulpholipids | 3,59±0,23 | 4,84±0,54 | 3,66±0,23 | 3,51±0,17 |
| Цераміди / Ceramides | 15,88±0,99 | 15,59±0,62 | 16,48±0,28 | 12,80±0,33**** |
| Сульфоліпіди / Sulpholipids | 21,92±1,01 | 22,28±0,45 | 21,43±0,51 | 21,07±0,26 |
| Цераміди / Ceramides | 37,63±0,63 | 35,27±0,76* | 37,54±0,36 | 39,39±0,67 |

За умов наших дослідів встановлено, що суттєвіші зміни окремих ліпідних компонентів проявляються з боку фракції зв'язаних ліпідів. Зокрема, з даних табл. 3 видно, що процентне співвідношення окремих класів ліпідів, виділених з різних категорій волокон, є різним. Але при цьому дуже важко визначити, за рахунок яких класів ліпідів збільшується чи зменшується вміст загальних ліпідів.

Найбільшу кількість загальних зв'язаних ліпідів зафіксовано в пуху, а їхнє процентне співвідношення мало чим відрізняється від тонкої мериносової вовни. Водночас у напівгрубій вовні ці різниці суттєвіші. Зокрема, у складі цих ліпідів переважають фракції неестерифікованого холестеролу, неестерифікованих жирних кислот, а також неідентифікованих нами фракцій полярних ліпідів на тлі зменшення фракції естерифікованого холестеролу і фракції глікозилцерамідів. Тобто вказані особливості співвідношення окремих класів зв'язаних ліпідів практично аналогічні.

Результати досліджень фізичних показників вовни до певної міри відображають особливості структури та хімічного складу волокон різних порід овець. На рис. 3 видно, що остьові волокна гірськокарпатських маток мають найвищі показники міцності (9,1 сН/текс) і тонини (48,8 мкм). Це закономірно, оскільки в ості найбільший вміст β -кератоци, тобто кутикули, і саме ці волокна містять найбільшу кількість внутрішніх ліпідів.

Натомість найтоншими є пухові волокна — 16,9 мкм, вони ж характеризуються найменшою міцністю — 7,0 сН/текс. Причому, як було показано вище, саме ці волокна містять найменшу кількість β -кератоци. Волокна овець асканійської тонкорунної породи та породи прекоз займають проміжне значення як за показниками тонини — 20,4 і 20,8 мкм, так і міцності — 8,2 і 7,1 сН/текс.

Таким чином, між вмістом фракції вільних ліпідів та діаметром волокна існує пряма залежність — $r=0,996$; $0,887$; $0,746$ для пуху, тонкої та напівгрубої вовни відповідно; між вмістом зв'язаних ліпідів залежність обернена — відповідно, $r=-0,993$; $-0,995$; $-0,694$.

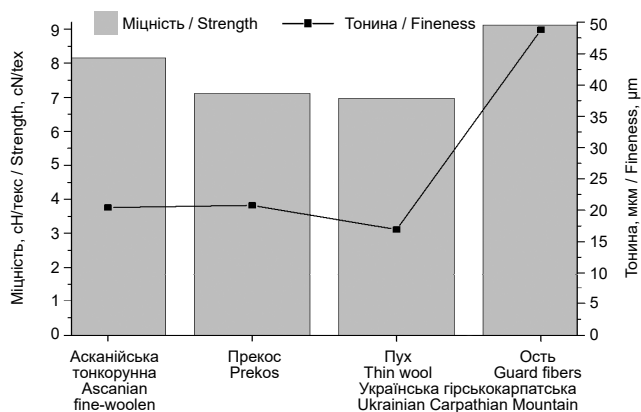


Рис. 3. Фізичні показники вовни овець різних порід
Fig. 3. Physical indicators of different breeds sheep wool

Отримані дані чітко вказують на особливості структурної організації, хімічного складу та фізичних властивостей вовни овець різних порід залежно від типу волосяного покриву.

Висновки

1. Породні різниці у вмісті структурних ліпідів пов'язані з особливостями структурної будови вовняних волокон різної тонини, а саме з різним вмістом α -, β - і γ -кератоци: у волокнах з більшим діаметром і більшим вмістом кутикули (β -кератоци) є найбільший вміст вільних внутрішніх ліпідів (1,4%) і найменший — зв'язаних. Між вмістом фракції вільних ліпідів та діаметром волокна існує пряма залежність ($r=0,996$; $0,887$; $0,746$ відповідно для пуху, тонкої та напівгрубої вовни), а між вмістом зв'язаних ліпідів — обернена ($r=-0,993$; $-0,995$; $-0,694$).

2. У пухових волокнах вівцематок української гірськокарпатської породи та вівцематок породи прекоз, в яких найбільша кількість γ -кератоци, найбільший вміст загального Сульфуру і цистину, а в остьових волокнах найнижчий вміст як γ -кератоци, так і Сульфуру та цистину.

Перспективи подальших досліджень

Пов'язані з охопленням більшої кількості порід овець різного напрямку продуктивності, а також впливу сезонних та годівельних чинників на вміст і склад структурних ліпідів і їх ролі у формуванні фізико-хімічних властивостей вовняних волокон.

- Asquith RS, Parkinson DS. The morphological origin and reactions some keratin fractures. *Textile Res. J.* 1966; 36 (12): 1064–1071. DOI: 10.1177/004051756603601206.
- Brosche T, Dressler S, Platt D. Age-associated changes in integral cholesterol and cholesterol sulphate concentrations in human scalp hair and finger nail clippings. *Aging Clin. Exp. Res.* 2001; 13 (2): 131–138. DOI: 10.1007/BF03351535.
- Brosche T, Platt D, Dressler S. Age-associated variations of integral cholesterol and cholesterol sulphate concentrations in human hair and finger nail. *Deutsche Gesellschaft für Altersforschung* 10. 2000; 13 (2): 163–169.
- Gillespie JM. The proteins of hair and other hard α -keratins. In: Goldman RD, Steinert PM. *Cellular and Molecular Biology of Intermediate Filaments*. New York, Springer, 1990: 95–128. DOI: 10.1007/978-1-4757-9604-9_4.
- Gillespie JM. The structural proteins of hair: isolation, characterization and regulation of biosynthesis. In: *Physiology, Biochemistry of the Skin*. Ed. by L. A. Goldsmith. Oxford University Press. 1991; 1: 625–659. ISBN 978-0195-056-129.
- Imokawa G, Kuno H, Kawai M. Stratum corneum lipids as a bound-water modulator. *J. Invest. Dermatol.* 1991; 96 (6): 845–851. DOI: 10.1111/1523-1747.ep12474562.
- Kalinin VV, Mutaev MM, Mglinec AA. *Method of Testing Wool Fibers for Tension and Breaking Strength*. Dubrovysia, VIZ. 1970: 15 p. (in Russian)

8. Kon R, Nakamura A, Hirabayashi N, Takenchi K. Analysis of damaged components of permed hair using biochemical technique. *J. Cosmet. Sci.* 1998; 49: 13–22. Available at: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.574.6064&rep=rep1&type=pdf>
9. Lazo ND, Meine JG, Downing DT. Lipids are covalently attached to rigid corneocyte protein envelopes existing predominantly as-sheets: a solid-state nuclear magnetic resonance study. *J. Invest. Dermatol.* 1995; 105 (2): 295–300. DOI: 10.1111/1523-1747.ep12318985.
10. Lee WS, Oh TH, Chun SH, Jeon SY, Lee EY, Lee S, Park WS, Hwang S. Integral lipid in human follicle. *J. Invest. Dermatol. Symp. Proc.* 2005; 10 (3): 234–237. DOI: 10.1111/j.0022-202X.2005.10113.x.
11. Makar IA, Gumenyuk VV, Lukashevsky ZF, Stapay PV. *Study of Wool Formation Processes*. Methodical recommendations. Lviv, 1989: 19–20. (in Ukrainian)
12. Marti M, Manich AM, Ussman MH, Bondia I, Parra JL, Coderch LJ. Internal lipid content and viscoelastic behavior of wool fibers. *J. Appl. Polymer Sci.* 2004; 92 (5): 3252–3259. DOI: 10.1002/app.20363.
13. Marti M, Ramirez R, Barba C, Coderch L, Parra J. Influence of internal lipid on dyeing of wool fibers. *Textile Research Journal.* 2010; 80 (4): 365–373. DOI: 10.1177/0040517509339224.
14. Martí M, Ramírez R, Manich AM, Coderch L, Parra J. Thermal analysis of merino wool fibres without internal lipids. *J. Appl. Polymer Sci.* 2007; 104 (1): 545–551. DOI: 10.1002/app.25586.
15. Posati T, Giuri D, Nocchetti M, Sagnella A, Gariboldi M, Ferroni C, Sotgiu G, Varchi G, Zamboni R, Aluigi A. Keratin-hydrotalcites hybrid films for drug delivery applications. *Eur. Polymer J.* 2018; 105: 177–185. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.05.030.
16. Saha S, Arshad M, Zubair M, Ullah A. Keratins a Biopolymer. In: *Keratin as a Protein Biopolymer*. Springer, Cham. 2019: 163–185. DOI: 10.1007/978-3-030-02901-2_6.
17. Taha TA, Mullen TD, Obeid LM. A house divided: ceramide, sphingosine, and sphingosine-1-phosphate in programmed cell death. *BBA Biomembranes.* 2006; 1758 (12): 2027–2036. DOI: 10.1016/j.bbamem.2006.10.018.
18. Tkachuk VM, Havrylyak VV, Stapay PV, Sedilo HM. Comparative characteristics of internal lipids in wool fibres of different types. *Biol. Tvarin.* 2013; 15 (2): 131–139. DOI: 10.15407/animbiol15.02.131. (in Ukrainian)
19. Tkachuk VM, Stapay PV. The lipid content seasonal dynamics in wool of ewes of Ukrainian mountain Carpathian breed with natural color of wool cover. *Sci. Tech. Bull. Inst. Anim. Biol. State Res. Cont. Inst. Vet. Drugs Feed Add.* 2010; 11 (2–3): 70–74. (in Ukrainian)
20. Tkachuk VM, Stapay PV, Kyryliv JI. The content and composition of internal lipids in the wool of ewes and lambs under conditions of feeding ewes elevated levels of mineral elements and filterperlite. *Sci. Tech. Bull. Inst. Anim. Biol. State Res. Cont. Inst. Vet. Drugs Feed Add.* 2012; 13 (3–4): 97–102. (in Ukrainian)
21. Wertz PW, Downing TD. Integral lipids of human hair. *Lipids.* 1988; 23 (9): 878–881. DOI: 10.1007/BF02536208.
22. Wertz PW, Downing TD. Integral lipids of mammalian hair. *Compar. Biochem. Physiol. Part B. Compar. Biochem.* 1989; 92 (4): 759–761. DOI: 10.1016/0305-0491(89)90264-2.
23. Zahn H, Traumann K. Zur Cystinanalyse von Wolle, Arbeitsvorschriften und Anwendungsbeispiele. *Melliand Textiber.* 1954; 35: 1069–1973. (in German)

The relationship between structural lipids of sheep wool with its individual macrostructural components, chemical composition and physical indicators

P. V. Stapai, N. P. Stakhiv, V. M. Tkachuk, O. O. Smolianinova
nadiia_sudir@ukr.net

Institute of Animal Biology NAAS,
38 V. Stus str., Lviv, 79034, Ukraine

The data on the peculiarities of the structural organization, chemical composition and physical parameters of sheep wool of different breeds depending on the type of their hair are presented. It has been found that the down fibers of ewes of the Ukrainian Carpathian Mountain breed possess the lowest content of β -keratosis (10.2%) and the highest content of α -keratosis (64.4%). In the fine wool of Ascanian ewes and Prekos ewes, the content of β -keratosis is 12.9 and 11.5%, respectively, and the highest content of it (15.1%) is contained in the guard fibers of the Carpathian Mountain ewes. However, in the down fibers of these ewes and the Prekos breed ewes, there is the highest content of γ -keratosis — 28.4 and 28.7%, the total sulfur and cystine (2.9 and 2.9 and 11.2 and 11.5%), respectively. Besides that, the guard fibers contain the lowest content of both γ -keratosis (58.2%) and sulfur and cystine (2.7 and 9.0%), respectively. It has been established that different categories of fibers contain different amounts of total lipids. The smallest amounts of free lipids are found in the thin down of the Carpathian Mountain ewes (0.75%), the thin wool of the Prekos ewes (0.71%) and Ascanian ewes (0.83%), and the largest number of them is found in the semi-coarse guard fibers of the Carpathian Mountain sheep (1.39%). For bound lipids, a diametrically opposite difference was established: the largest amount of lipids was found in the thin down (1.85%), and the smallest amount — in the semi-coarse guard fibers (1.47%). In the guard fibers, the biggest amount of free lipids is accounted for the fraction of non-esterified cholesterol (64.9% versus 56.5% in the down, 57.7 in the wool of Ascanian ewes and 63.3% in the Prekos ewes), and the least of all they contain the fraction of non-esterified fatty acids (9.6%), and another sterol fraction (9.2%). The fibers of the Prekos breed sheep are noted with the lowest content of esterified cholesterol (8.9%) and the highest content of non-esterified fatty acids. But the fraction of polar lipids consists of almost 50% of ceramides and sulfolipids (more than 20%). At the same time, ceramides account for no more than 40% in the fraction of bound lipids. Physical indicators of wool to some extent reflect the peculiarities of its structure and chemical composition. Thus, the guard fibers have the highest strength (9.1 cN/tex) and fineness (48.8 μm), which is natural, because the guard has the highest content of β -keratose, i.e. cuticle, and the highest amount of lipids. Instead, the thinnest fibers are down fibers (16.9 μm) and they are the weakest (7.0 cN/tex) and these fibers contain the least β -keratose. Thus, there is a direct relationship between the content of the free lipid fraction and the fiber diameter ($r = 0.996; 0.887; 0.746$ for down, fine and semi-coarse, respectively), and between the content of bound lipids — inverse ($r = -0.993; -0.995; -0.694$).

Key words: sheep, wool, structure, lipids, keratoses, sulfur, cystine, strength, fiberfineness