

Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолин) в среде протонных и апротонных растворителей

¹Конуспаев С.Р., ²Касенова Б.А. *,
¹Ахатова З.С., ¹Нурбаева Р.К.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан
*E-mail: batih@mail.ru

Исследуемое исходное сырье – это шерстный жир овец эдильбайской тонкорунной и казахской архаромериносной тонкорунной пород, который выделяется при мойке шерсти на фабриках первичной обработки шерсти (ПОШ) в таких регионах Казахстана, как Семипалатинская, Актюбинская и Жамбылская области, а также Токмак. Нами были получены безводный ланолин из жиропота различных фабрик ПОШ. По своему химическому составу шерстный жир является смесью сложных эфиров карбоновых кислот $C_{10}-C_{16}$ с алифатическими, терпеновыми, тритерпеновыми и стеринными спиртами. В его составе содержатся также витамины, белки, стеринны и другие физиологически активные соединения. При гидролизе шерстного жира образуются смеси стеринных спиртов, тритерпеновые спирты и соли жирных кислот. Ценными среди них являются стеринные спирты, составляющие до 29% от суммы всех спиртов. Холестерол и его производные являются сырьем для синтеза стероидных лекарственных препаратов. Соли жирных кислот находят применение в качестве эмульгатора в фармацевтике и косметологии. Целью данной работы является полное омыление шерстного жира. Нами приведены закономерности протекания щелочного гидролиза шерстного жира в жидкой фазе в присутствии смесей различных растворителей. В качестве растворителей были изучены системы: этанол – вода, изопропанол – вода, в которых шерстный жир растворяется лишь частично. В системе шерстный жир – спирт – вода – NaOH образуется устойчивая эмульсия. Предложены пути, препятствующие образованию эмульсии.

Ключевые слова: шерстный жир; ланолин; гидролиз; стеринные спирты; холестерол; этанол; изопропанол; метанол; вода.

Alkaline hydrolysis of wool fat (lanolin) in a medium of proton and aprotic solvents

¹Konuspayev S.R., ²Kassenova B.A. *,
¹Akhatova Z.S., ¹Nurbayeva R.K.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²Kazakh National Agrarian University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: batih@mail.ru

The raw material being studied is the woolen fat of the sheep of the Edilbay fine-fleece and Kazakh arkharameric fine-fleece, which is excreted when washing wool in primary wool processing plants (PWP) in the regions of Kazakhstan, such as Semipalatinsk, Aktyubinsk, Zhambyl and Tokmak. Earlier we obtained anhydrous lanolin from the fat of various factories of the PWP. In both cases, positive results were obtained and a certificate of compliance of anhydrous lanolin FS RK was obtained. In terms of its chemical composition, wool fat is a mixture of $C_{10}-C_{16}$ carboxylic acid esters with aliphatic, terpenic, triterpene and sterol alcohols. It also contains vitamins, proteins, sterols and other physiologically active compounds. In the hydrolysis of wool fat, a mixture of sterol alcohols, triterpene alcohols and fatty acid salts are assumed. Valuable among them are sterol alcohols, which constitute up to 29% of the sum of all alcohols. Cholesterol and its derivatives are the raw materials for the synthesis of steroid drugs. Salts of fatty acids are used as an emulsifier in pharmacy and cosmetology. The aim of this paper is to complete the saponification of wool fat and the separation of a mixture of sterol alcohols. We show the patterns of alkaline hydrolysis of wool fat in the liquid phase in the presence of mixtures of various solvents. As a solvent, the ethanol-water, isopropanol-water system in which wool fat is only partially dissolved has been studied. In the wool fat-alcohol-water-NaOH system, a stable emulsion is formed. Ways that prevent the formation of an emulsion are proposed.

Keywords: wool fat; lanolin; hydrolysis; sterol alcohols; cholesterol; ethanol; isopropanol; methanol; water.

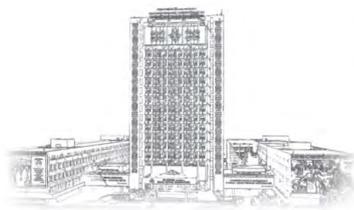
Жүн шайыры майының (ланолин) негіздік ортадағы протонды және апротонды еріткіштегі гидролизі

¹Қонуспаев С.Р., ²Қасенова Б.А. *,
¹Ахатова З.С., ¹Нурбаева Р.К.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
²Қазақ Ұлттық аграрлық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: batih@mail.ru

Зерттеудің бастапқы шикізаты – бұл еділбай және архарминос қой тұқымдарының жүнінің шайыры, ол Қазақстан аймақтарында Семей, Ақтөбе, Жамбыл және Токмақ (Қырғызстанда) жүнді алғашқы өңдеу (ЖАӨ) фабрикаларында жүнді жуудың бастапқы кезеңінде бөлінеді. Ертеректе ЖАӨ фабрикаларындағы жүн шайырынан сусыз ланолин алынды. Қой жүнінің шайыры $C_{10}-C_{16}$ карбон қышқылдарының алифатты, терпенді, үштерпенді және стеринді спирттердің күрделі химиялық эфирлік қоспасынан тұрады. Қой жүнінің шайыры құрамында дәрумендер, ақуыздар, стериндер және басқа да физиологиялық белсенді қосылыстар бар. Қой жүнінің шайырын гидролиздеуде стеринді спирттің, үштерпенді спирттің және майлы қышқыл тұздарының қоспасы түзіледі. Осылардың арасындағы құнды зат стеринді спирт, ол барлық спирттер қосындысының 29% құрайды. Холестерол және оның туынды өнімдері стероидты дәрілік препараттарды синтездеудің шикізаты болып табылады. Майлы қышқыл тұздары эмульгатор ретінде фармацевтика мен косметологияда қолданылады. Осы жұмыстың мақсаты жүн шайырындағы майды толық ыдырату және стеринді спирт қоспаларын алу. Жүн шайырын сұйық фазадағы түрлі ерітінді қоспалардың қатысуымен сілтілі ортада гидролиздеудің заңдылықтары анықталды. Ерітінділер ретінде этанол – су, изопропанол – су жүйесі қарастырылды, онда жүн шайыры тек жартылай ериді. Жүн шайырынан спирт – су – NaOH жүйесінде тұрақты эмульсия алынады. Осыған орай, эмульсияның түзілуіне кедергі болатын жолдар қарастырылды.

Түйін сөздер: жүн шайыры; ланолин; гидролиз; стеринді спирттер; холестерол; этанол; изопропанол; метанол; су.



Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолина) в среде протонных и апротонных растворителей

¹Конуспаев С.Р., ²Касенова Б.А.*, ¹Ахатова З.С., ¹Нурбаева Р.К.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан

*E-mail: batiha@mail.ru

1. Введение

Комплексное использование отечественного сырья и его переработка входит в перечень основных направлений стратегической программы развития «Казахстан – 2030». Одной из традиционных отраслей народного хозяйства республики является овцеводство. Среди продукции овцеводства особое место занимает шерсть. При первичной обработке шерсти (ПОШ), помимо мытой шерсти, используемой в текстильной промышленности, образуются промывные воды, содержащие в своем составе шерстный жир (жиропот). Шерстный жир с содержанием до 25% (например, в тонкорунной архаро-мериносной породе овец, разводимой в Казахстане) зависит от веса невымытой шерсти, который полностью переходит в промывные воды, так как остаточное содержание жира в мытой шерсти по регламенту не должно превышать 1%.

Шерстный жир по своему химическому составу представляет собой смесь сложных эфиров жирных кислот с алифатическими, терпеновыми, тритерпеновыми и стеринными спиртами [1]. Из шерстного жира получают технический жиропот, затем методом рафинирования и окисления производят ланолин [2,3], являющийся идеальной мазевой основой в фармации и косметике. Это желтая или желто-коричневая, мазеобразная масса с температурой плавления 35-37°C и плотностью 0,94-0,97 г/см³, нерастворимая в воде и спиртах, хорошо растворимая в бензоле, хлороформе и эфирах. В составе ланолина также содержатся белки, свободные стеринные спирты и другие физиологически активные вещества. Благодаря тому, что в его составе содержится до одной трети сложных эфиров стеринных спиртов, ланолин может служить ценным сырьем для получения стеринных спиртов. Стеринные спирты, в свою очередь, являются сырьем для производства

стероидных лекарственных препаратов, гормонов и кормовых добавок [4,5].

В промышленности реализованы схемы получения холестерола, простейшего из представителей стеринных спиртов, из мозгов крупного рогатого скота. Однако ограниченность такого сырья и использование его в качестве деликатесных пищевых продуктов не позволяет на этой базе расширять производство стеринных спиртов.

Для получения стеринных спиртов ланолин необходимо подвергнуть гидролизу. При гидролизе ланолина наряду с солями жирных кислот образуются стеринные, терпеновые и алифатические спирты [6-8]. Каждая группа спиртов состоит из пяти или шести соединений. Наиболее ценными среди них являются стеринные спирты, составляющие до 29% от суммы всех спиртов. Основным представителем группы стеринных, определяющим качество ланолина, является холестерол, а в группе тритерпеновых – ланостерол. Холестерол и ланостерол – оптически активные циклические спирты, нерастворимые в воде. Холестерин и его производные являются сырьем для синтеза стероидных лекарственных препаратов [9]. Соли жирных кислот, образующиеся при гидролизе, находят применение в качестве эмульгатора в фармации и косметологии [10]. Другие продукты гидролиза ланолина (терпеновые и алифатические спирты) также могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства.

Известен способ гидролиза ланолина в водной среде со щелочами или щелочноземельными основаниями при атмосферном давлении и температуре 80-100°C [5,6]. В качестве растворителей применяются нерастворимые в воде бензол, ксилол, толуол, гексан, а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и KOH используют как гидролизующий агент. Авторы [7,8] гидролизуют технический или неочищенный ланолин водно-спиртовым

раствором КОН при 90-110°C. Экстракцию стеринов проводят из продуктов гидролиза бензолом. Спиртовую часть растворяют в ацетоне, добавляют хлорид кальция и фильтруют. Комплекс холестерина с хлористым кальцием выпадает в осадок. Холестерол очищают кристаллизацией из метанола.

Также известен способ получения шерстного жира-ланолина с помощью специального устройства, позволяющего выделить шерстный жир-ланолин путем применения механико-термического воздействия на руно без использования моющих химических средств; способ выделения ланостерола, холестерина из шерстного жира, включающий щелочной гидролиз сырья смесью едкого натра и воды, в котором в качестве добавок омыления используют пирогаллол и этанол, гидролиз проводят при температуре 65-75°C в течение 3,5-4,5 ч при интенсивном перемешивании [11].

В настоящей работе приведены результаты по щелочному гидролизу шерстного жира в водно-спиртовой среде с добавками различных органических растворителей.

2. Эксперимент

Гидролиз ланолина проводили в автоклаве с турбинной мешалкой, исключающий внешне диффузионные помехи. Для гидролиза использовали автоклав объемом 100 мл с герметичным приводом, снабженным рубашкой для термостатирования, пробоотборником и турбинной мешалкой со скоростью перемешивания 1300 об/мин. В предварительно нагретый до 65-75°C автоклав, с бокового загрузочного штуцера через воронку загружали 20 г расплавленного ланолина в смеси с 40% изопропиловом спирте, туда же приливали гексан (5-10 мл), затем герметично закрывали штуцер, повышали температуру до 100°C и включали мешалку. Продолжительность перемешивания содержимого реактора составляла от 1 до 6 ч. После истечения времени процесса гидролизат сливали из реактора через нижнее отверстие пробоотборника. Продукт гидролиза далее подвергали разделению и анализу.

Температуру в течение эксперимента поддерживали в интервале 90-140°C термостатом с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. Опыты при 70°C проводили в обычной круглодонной колбе объемом 250 мл, снабженной обратным холодильником, с использованием электрической турбинной мешалки со скоростью перемешивания 1-300 оборотов в минуту. Ланолин перед гидролизом расплавляли при температуре 40-42°C на водяной бане. Расплавленный ланолин заливали в предварительно нагретую до 50°C термостатированную колбу объемом 250 мл, прибавляли 20% гидроксид натрия в 40% изопропиловом спирте и органическую добавку, затем включали электрическую мешалку и постепенно поднимали температуру до 90°C. Конверсию исходного шерстного жира-ланолина определяли по изменению числа омыления шерстного жира-ланолина.

3. Результаты и обсуждение

В первой серии опытов при постоянной температуре 70°C (таблица 1) изменяли концентрацию щелочи и длительность опытов. Конверсия ланолина во всех случаях не превышала 39,9%.

Установлено, что в ходе перемешивания ланолина с водно-щелочным раствором идет образование устойчивой эмульсии (коллоида), которая останавливает реакцию. В результате образования мицеллы, жировые частицы ланолина окружаются двойным электрическим слоем, состоящим из ионов натрия, гидроксильной группы и молекул воды, имеющих дипольный момент. Для разрушения мицеллы необходимо приложить извне потенциал, превышающий значение ξ -потенциала, характеризующего устойчивость мицеллы. Этого эффекта можно добиться введением в систему многовалентного катиона металла или изменением состава растворителей.

В нашем случае приложить извне разность потенциала не представляется возможным, поскольку система практически не проводит ток, а введение в систему многовалентных катионов металла значительно ухудшит

Таблица 1 – Гидролиз шерстного жира при 70°C в среде 40% этилового спирта

NaOH, %	Растворитель	T, °C	Время, ч	Число омыления, %	Конверсия, %
3	Этиловый спирт	70	1	79,6	18,8
5	Этиловый спирт	70	1	74,3	24,2
10	Этиловый спирт	70	1	71,4	27,1
15	Этиловый спирт	70	1	69,6	29,0
20	Этиловый спирт	70	1	66,1	32,5
20	Этиловый спирт	70	2	64,9	33,8
20	Этиловый спирт	70	3	63,5	35,2
20	Этиловый спирт	70	4	60,2	38,6
20	Этиловый спирт	70	6	58,9	39,9

возможность разделения продуктов гидролиза и добавит еще одну стадию их отделения. Поэтому мы остановились на способе изменения состава растворителей, которые после реакции можно легко удалить из системы.

Для предотвращения образования мицелл в систему вводили водный этиловый спирт. Однако при этом конверсия ланолина не увеличивалась (таблица 1).

Полагалось, что коагуляцию системы может вызвать также и изменение температуры, поэтому ее подняли до 90°C и 100°C. С повышением температуры процесса конверсия ланолина не показывает существенного изменения, так при 90°C составляет 54,6%, а при 100°C возрастает до 66,3% (таблицы 2,3).

Однако такой процент конверсии был недостаточным для полного количественного превращения ланолина. При повышении температуры гидролиза до 90°C (таблица 2) глубина превращения ланолина увеличивается до 51,0-54,6% при длительности опыта 6 ч. Следует отметить, что зависимость процента конверсии от длительности опыта не носит линейный характер. Это результат образования эмульсии, которая наблюдается визуально.

Повышение температуры до 100°C повышает конверсию до 66,3% при длительности опыта 6 ч (таблица 3), однако образование устойчивой эмульсии в системе препятствует полному гидролизу.

Таблица 2 – Гидролиз ланолина при 90°C в щелочной среде в присутствии этилового спирта

NaOH, %	Растворитель	T, °C	Время, ч	Число омыления, %	Конверсия, %
10	Этиловый спирт	90	2	62,1	36,6
15	Этиловый спирт	90	2	60,4	38,4
20	Этиловый спирт	90	2	59,0	39,8
10	Этиловый спирт	90	4	58,3	40,5
15	Этиловый спирт	90	4	55,0	43,8
20	Этиловый спирт	90	4	46,5	52,5
10	Этиловый спирт	90	6	48,0	51,0
15	Этиловый спирт	90	6	45,9	53,1
20	Этиловый спирт	90	6	44,5	54,6

Таблица 3 – Гидролиз ланолина при 100°C в щелочной среде в присутствии этилового спирта

NaOH, %	Растворитель	T, °C	Время, ч	Число омыления, %	Конверсия, %
10	Этиловый спирт	100	2	53,0	45,4
15	Этиловый спирт	100	2	52,9	46,0
20	Этиловый спирт	100	2	52,1	46,8
10	Этиловый спирт	100	4	51,9	47,0
15	Этиловый спирт	100	4	47,5	51,5
20	Этиловый спирт	100	4	41,0	58,1
10	Этиловый спирт	100	6	44,6	54,5
15	Этиловый спирт	100	6	42,3	56,8
20	Этиловый спирт	100	6	33,0	66,3

В дальнейших опытах в качестве гидролизующего агента использовали водно-спиртовые растворы едкого натра с различной концентрацией. В качестве спиртов использовали метиловый, этиловый и изопропиловый. Кроме того, в систему вводили добавки органических растворителей, таких как гексан и бензол.

При использовании различной концентрации щелочи конверсия ланолина в метиловом и этиловом спиртах

практически одинакова и составляет около 46%, в изопропиловом спирте несколько ниже – 41,4% (таблица 4).

Поскольку изопропиловый спирт более применим в промышленности, дальнейшие опыты проводили параллельно в этиловом и изопропиловом спиртах. Введение в этанольный раствор едкого натра добавок бензола и гексана резко повышает конверсию ланолина до 86,7 и 88,8%. Введение добавок бензола к изопропанольному раствору

едкого натра также повышает конверсию до 87,8%, а введение добавок гексана и оптимального времени 4 ч повышает конверсию ланолина до 89% (таблица 4). Добавки органических растворителей показали, что решающим фактором в увеличении конверсии ланолина является не природа спирта или органической добавки, а межфазное равновесие протонных, апротонных растворителей и жировой фазы ланолина, определяющих ионное равновесие в системе. Состояние этого равновесия предопределяет возможность образования и коагуляцию мицелл. Очевидно, что состояние этого равновесия определяется не сколько природой спирта и органической добавки, сколько степенью растворимости ланолина в органической добавке, щелочи в спиртово-водной смеси, сродством этих фаз между собой. Для предотвращения образования эмульсии в систему вводили добавки различных органических растворителей - бензола и гексана. Введение этих добавок приводит к существенному увеличению конверсии ланолина, причем более высокие ее показатели наблюдаются при добавке гексана. Степень смешения гексана (0,014^{15,5}) с водой по сравнению со степенью смешения бензола (0,18²⁶) на порядок ниже, видимо, поэтому в присутствии добавок

гексана наблюдаются более высокие степени превращения ланолина (таблица 4). Для дальнейших опытов были выбраны следующие параметры: время – 4 ч, температура омыления ланолина – 100°C и органическая добавка гексана.

Закономерности гидролиза ланолина в изопропанольно-водном растворе едкого натра такие же, как и при проведении процесса в водно-этанольной среде. С ростом температуры с 70 до 100°C конверсия возрастает до 89%. Следует отметить, что при всех температурах добавки гексана препятствуют образованию эмульсии.

Нами были применены полярные и неполярные бинарные растворители – спиртовой раствор едкого натра, добавки гексана и бензола. Полярный апротонный растворитель сохраняет способность растворять ионы, но не содержит кислотного водорода. Они обычно имеют большую диэлектрическую проницаемость и высокую полярность. Для полного омыления эмульсии, образовавшейся при гидролизе, добавляли рассчитанное количество спирта, гексана и бензола. Преимущество таких растворителей в том, что они обеспечивают хорошую растворимость, которая способствует высокой селективности.

Таблица 4 – Влияние различных факторов на гидролиз ланолина

NaOH, %	Растворитель	Спирт, %	Орган. добавка	T, °C	Время, ч	Число омыления	Конверсия, %
20	Этиловый спирт	40	-	70	6	58,9	39,9
20	Этиловый спирт	40	-	80	6	55,5	44,0
20	Этиловый спирт	40	-	90	6	54,9	45,0
20	Этиловый спирт	40	-	100	2	52,1	46,8
20	Метиловый спирт	40	-	100	2	52,5	46,4
20	Изопропиловый спирт	40	-	100	2	57,4	41,4
20	Этиловый спирт	40	-	100	4	41,0	58,1
20	Этиловый спирт	70-85	Бензол	100	4	13,0	86,7
20	Этиловый спирт	70-85	Гексан	100	4	10,9	88,8
20	Изопропиловый спирт	82-85	Бензол	100	4	11,9	87,8
20	Изопропиловый спирт	82-85	Гексан	100	4	10,7	89,0

4. Заключение

Таким образом, были найдены условия щелочного гидролиза ланолина. Показано, что в щелочной среде из-за образования устойчивых коллоидов (эмульсий) конверсия ланолина невысокая. Выявлены условия, при которых, за счет введения в систему коагулянтов, не образуются эмульсии, и реакция проходит до конца. Так, добавки апротонных растворителей типа гексана и бензола препятствуют образованию мицелл в системе щелочь-вода-спирт.

Установлены оптимальные условия процесса гидролиза ланолина, что позволило повысить степень конверсии ланолина до 88-89%.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан 4228/ГФ «Разработка методов выделения шерстного жира из промывных вод шерсти и его глубокая переработка».

Список литературы

- 1 Макара И.А. Биохимические основы шерстной продуктивности овец. – М.: Колос, 1977. – 192 с.
- 2 Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Нурбаева Р.К., Ахатова З.С. Пути переработки жиропота в ланолин // Известия МОН РК. Серия химическая. – 2002. – №2. – С.63-66.
- 3 Патент РК № 32780. Способ получения ланолина // Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Жанбеков Х.Н., Бижанов Ж.А., Иманкулов Т.С. – Оpubл.11.12.2000. – Бюл. №7.
- 4 Цагарейшвили Г.В., Башура Г.С., Ляпунов Н.А. Ланолин и его производные в фармацевтической и косметической практике. – Тбилиси: Мецинереба, 1976. – 171 с.
- 5 Brevet France №1.535.699. Procédé de saponification de lanoline // M. Yves Bucaille resident en France (Seine). – Demande le 29 juin 1967.P.V.n0 112.457. – Paris.
- 6 Авторское свидетельство № 231912 ЧССР. Способ выделения холестерина из ланолина // Шварц В., Рихера Р., Улдрич М. и др. – Оpubл. 1982. – Бюл. №7.
- 7 Patent of Japan No. JPS6474298A. Production of fat as substitute for lanolin / Simamura U., Simidzu T. – Published 1987. – Bull. No.13.
- 8 Асанкожаев К.А., Соболева Г.Е., Богословский и др. Состав шерстного жира и выделения из него холестерина // Химико-фармацевтический журнал –1986. – №3. – С.73-75.
- 9 Патент № 2283318 РФ. Способ производства стерина: ланостерола и холестерина из шерстного жира // Ермолова Л.С., Ермолов И.А. . – Оpubл. 10.09.2006. – Бюл.№25.
- 10 Patent of USA №3821121. Receipt from lanolin of alcohol with low content of cholesterol used as dispersants and emulsifier. – Published 1972. – Bull. No.2.
- 11 Заявка № 2012151996 РФ. Применение ланостероловой фракции из шерстного жира в качестве биоэмульгатора для косметических антивозрастных средств // Ермолова Л.С., Ермолов И.А. – Оpubл. 20.08.2014. . – Бюл. №23.
- 12 Заявка № 2004111276 РФ. Способ получения шерстного жира-ланолина и устройство для его осуществления // Суюнчаев Р.С., Серебряков Р.А., Ермолова Л.С., Калининско А.Б. – Оpubл 10.03.2006. – Бюл. №7.

References

- 1 Makar IA (1977) Biochemical foundations for increasing the wool productivity of Sheep [Biohimicheskie osnovyi sherstnoy produktivnosti ovets]. Kolos, Moscow, USSR. (In Russian).
- 2 Konuspayev SR, Kasenova BA, Nurbayeva RK, Ahatova ZS (2002) News of Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan. Chemical series [Izvestiya MON RK. Seriya himicheskaya] 2:63-66. (In Russian).
- 3 Konuspayev SR, Kasenova BA, Zhanbekov HN, Bizhanov ZhA, Imankulov TS (2000) A method for producing lanolin [Sposob polucheniya lanolina]. Patent of the Republic of Kazakhstan No.32780 [Patent Respubliki Kazakhstan Nomer 32780]. (In Russian).
- 4 Tsagareishvili GV, Bashura GS, Lyapunov NA (1976) Lanolin and its derivatives in pharmaceutical and cosmetic practice [Lanolin i ego proizvodnyie v farmatsevticheskoy i kosmeticheskoy praktike]. Metsinereba, Tbilisi, USSR. (In Russian).
- 5 Yves M (1967) Procédé de saponification de lanoline [Brevet France No. 1.535.699]. (In France).
- 6 Shvarts V, Pihera P, Uldrich M et al (1982) The way of allocation of cholesterol from lanolin [Sposob vyideleniya holesterina iz lanolina]. Certificate of authorship of ChSSR No. 231912 [Avtorskoe svidetelstvo ChSSR Nomer 231912]. (In Russian).
- 7 Simamura U, Simidzu T (1989) Patent of Japan No. JPS6474298A. Production of fat as substitute for lanolin / Nippon Oils & Fats Co Ltd, Japan.
- 8 Asankozhaev KA, Soboleva GE, Bogoslovski et al (1986) Pharm Chem J-USSR 3:73-75. (In Russian)
- 9 Ermolova LS, Ermolov IA (2006) Method of production of sterols: lanosterol and cholesterol from wool fat [Sposob proizvodstva sterinov: lanosterola i holesterola iz sherstnogo zhira] Patent of The Russian Federation No. 2283318 [Patent Rossiyskoy Federatsii Nomer 2283318]. (In Russian)
- 10 (1972) Patent of USA No. 3821121 Receipt from lanolin of alcohol with low content of cholesterol used as dispersants and emulsifier.
- 11 Ermolova LS, Ermolov IA (2014) The use of lanosterol fraction from wool fat as a bioemulsifier for cosmetic anti-aging agents [Primenenie lanosterolovoy fraktsii iz sherstnogo zhira v kachestve bioemulgatora dlya kosmeticheskikh antivozrastnykh sredstv]. Application of The Russian Federation No. 2012151996. [Zayavka Rossiyskoy Federatsii Nomer 2012151996. (In Russian)
- 12 Suyunchayev RS, Serebryakov RA, Ermolova LS, Kalinicheshnko AB (2006) The method of obtaining wool fat-lanolin and the device for its implementation [Sposob polucheniya sherstnogo zhira-lanolina i ustroystvo dlya ego osuschestvleniya]. Application of The Russian Federation No. 2004111276 [Zayavka Rossiyskoy Federatsii Nomer 2004111276]. (In Russian)