

LANTIONINA. CONCEPTOS MODERNOS. IMPORTANCIA. CONTENIDOS EN LANAS ARGENTINAS.

Por el Ing. Qco. T. KOPSIC, Dr. G. MALEK (*)
e Ing. Qco. A. HACK (**)

RESUMEN

Continuando con el estudio de algunos de los aminoácidos más importantes de la proteína de la lana, ya sean constitucionales o provenientes de posteriores tratamientos, se encara en el presente trabajo la Lantionina. Importancia de la misma, tratamientos en los cuales se forma, porcentajes contenidos normalmente en la lana, significado de porcentajes elevados, relación entre solubilidad a la urea-bisulfito y % de lantionina, determinación, experiencias prácticas realizadas, etc. Es sumamente interesante el caso del control del lavado de lana y las anomalías que se pueden presentar, por medio del análisis de los porcentajes de lantionina. También la influencia del vaporizado irregular sobre ese contenido y los defectos que puede ocasionar.

ABSTRACT

Following with the studies of some of the more outstanding aminoacids of wool's protein, either constitutional or resulting from further treatments we refer in this paper to Lanthyonine. Reference is made to its importance, the treatments during which it is formed, normal percentual contents in wool, significance of high percentages, relationship between the solubility in urea-disulphyte and % of lanthyonine, determination, practical experiences which have been performed, etc. The control of wool-washing with its possible anomalies that may be present by the determination of the percentages of lanthyonine has been found very interesting. Also the influence of an irregular vaporisation on this content and the failures it may produce.

(*) Laboratorio de Lanas, Departamento de Química e Ingeniería Química; U. N. S.

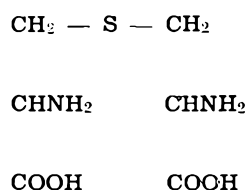
(**) Deutsches Wollforschungsinstitut de Aachen, W. Germany.

Trabajo realizado en 1964

INTRODUCCION

Horn, Jones y Ringel (1941), aislaron un nuevo aminoácido en lanas tratadas con soda, y se lo denominó LANTIONINA. Posteriormente se lo encontró en numerosas proteínas, tratadas con álcalis, por ej. en plumas insulina, en ovoalbumina, en el cabello, etc. Todos ellos contienen cistina en su molécula; el puente disulfuro de este aminoácido es atacado por los álcalis formándose la lantionina.

La fórmula de la lantionina es:

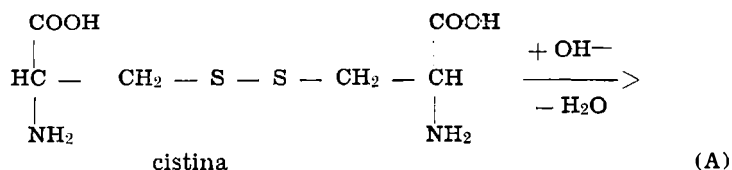


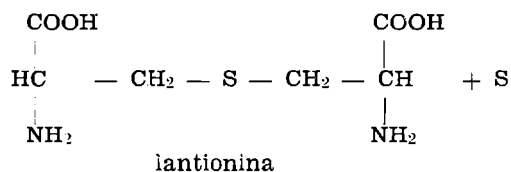
Se conoce perfectamente la enorme importancia que tiene la cistina sobre las propiedades químicas, físicas y mecánicas de la fibra de lana, y por ende cualquier alteración que se registre en la misma, incidirá sobre sus características Kopsic-Malek (1963). El análisis de la lantionina puede indicar con bastante precisión el grado de ataque que ha sufrido la lana, especialmente el alcalino. Combinando este análisis con otros, tal cual lo indica Miro Plans (1959), dispondremos de un valioso medio para individualizar los tratamientos a que fue sometida la fibra y sus posibles anomalías.

TRATAMIENTO EN LOS CUALES SE FORMA LANTIONINA

Indudablemente son los alcalinos los que han sido más estudiados hasta el momento, ya que hay una estrecha relación entre la intensidad del ataque y el porcentaje de lantionina formada. Respecto a la explicación teórica de su formación, existen varias; es difícil elegir la mejor, pues ninguna de ellas tiene validez general. Incide sobre ello el hecho que hasta el momento los conocimientos sobre la constitución química de la lana son incompletos y sobre todo, que no podemos aplicar directamente los conocimientos de la química orgánica, pues las reacciones ocurren dentro de una macromolécula. Recordemos que los distintos aminoácidos se hallan unidos peptídicamente, es decir que las funciones amina y carboxilo no están libres sino combinadas.

El mecanismo más funcional es el de Swan (1955), llamado de "β eliminación"; en la misma se produce una primer etapa, el ataque del ión oxidrilo sobre el hidrógeno en posición β (respecto al S) de la cistina:





Salvo algunas excepciones, el conocimiento de la formación de lantionina por otros tratamientos, que no sean los alcalinos, es muy reciente. Existen varias publicaciones sobre este tema y podemos recopilar, como las más interesantes, las siguientes:

- Efecto del reactivo KCN de W. Cuthbertson (1959).
- Efecto del reactivo NaHSO₃ de H. Zahn y colaboradores (1960).
- Efecto del reactivo Na₂S de F. Kunitz (1960).
- Efecto de los tioles de J. Swan (1958).
- Efecto del Na₂S₂O₃ de A. Vassiliadis (1963).

También aumentan el porcentaje de la lantionina los tratamientos térmicos, y en forma acentuada cuando el calor actúa a la vez con humedad. Así, Kunitz (1960) determinó, que lanas hervidas durante una hora, con agua destilada, registran aumento del 0,18 % hasta un 0,36 % de lantionina.

Vassiliadis (1963) que ha estudiado muy bien la formación de la lantionina debido al tratamiento de la lana con tiosulfato de sodio, ha encontrado que se forma también ácido cisteinsulfónico. El porcentaje de lantionina depende de las condiciones de tratamiento; en forma muy especial de la concentración del reactivo. Los ensayos e investigaciones no pudieron demostrar el mecanismo de formación. Posteriormente y recurriendo a caminos indirectos, se pudo demostrar que la lantionina puede originarse como un producto secundario de la reacción entre el ácido cisteinsulfónico y la cistina.

CONTENIDOS DE LANTIONINA EN LANA

La lana bruta, que nunca estuvo en contacto con álcalis, contiene menos del 0,1 % de lantionina. Todo tratamiento alcalino conduce a un aumento de ese porcentaje, tal cual ya dijimos. Así podemos encontrar en estudios de Satlow (1963), realizados sobre 24 lanas, porcentajes que oscilan entre 0,2 a 1 %, con un coeficiente de variación del 54 %.

En las tablas clásicas de composición de la queratina de la lana, realizadas por Robson - Corfield (1955) no la encontramos.

Sin embargo, lanas que no han sufrido ningún tratamiento alcalino (por ej. sometidas a lavado con bencina), también contienen lantionina, en baja proporción. A continuación, indicamos algunos de esos porcentajes encontrados por diversos autores:

—R. Curthbertson (1960) halló 0,29 %; método analítico utilizado por diferencia del contenido de S, año 1945.

—S. Blankenburg y R. Lee (1960) por determinación indirecta, hallaron un 0,01 %, año 1956.

—G. Decroix y G. Mazingue (1962) hallaron un 0,19 % utilizando el sensible método de cromatografía del sulfóxido, año 1958.

H. Zhan y F. Kunitz (1960), recurriendo al mismo método, hallan en el año 1960, contenidos de 0,2 a 0,4 %.

A. Vassiliadis (1963), halla 0,1 %, con el mismo método, en el año 1963.

Estos porcentajes se explican por la acción de los agentes atmosféricos sobre la lana. Las bacterias y la alcalinidad del sudor se suman en la alteración. Esto fue confirmado por el hecho de que el contenido de lantionina, dentro de una misma fibra, aumenta desde la raíz hacia la punta. Interesantes trabajos, realizados por Blankenburg (1960) sobre siete sectores de la fibra, se reproducen en el Gráfico N° 1. En la misma vemos cómo ese contenido aumenta desde un 0,2 hasta casi un 0,6 %.

Kunitz (1961), y otros, demostraron, como lanas expuestas largo tiempo a la acción de la intemperie, van arrojando mayores porcentajes de lantionina.

PORCENTAJES ELEVADOS DE LANTIONINA. SU SIGNIFICADO:

Desde el punto de vista tecnológico, es sumamente interesante el hecho de que los tratamientos alcalinos son los que más inciden sobre el aumento del porcentaje de este aminoácido. Al respecto existen numerosos estudios. Así por ejemplo Zhan y Blankenburg (1963) estudiaron la acción de una solución decimonormal de carbonato de sodio, a 45°C, condiciones que son muy semejantes a las usadas en el lavado de la lana bruta con jabón-soda.

Tiempo de tratamiento (en minutos)	% lantionina
0 (sin tratar)	0.12
30	0.25
60	0.45
120	0.83

Después de los 30' se nota una modificación medible de las propiedades mecánicas. Esta modificación (no se puede hablar todavía de alteración) se desarrolla paralelamente, como vemos en la tabla, con una pequeña formación de lantionina, perfectamente determinable, con una disminución del contenido de cisteína y de la solubilidad urea-bisulfito. Ver gráfico N° 2.

También Kunitz (1961), estudió a fondo las relaciones entre el valor del % y la temperatura, ver gráfico N° 3. Y el % y el tiempo, siempre tratando la lana con soluciones N/10 de carbonato de sodio y N/10 de hidróxido de sodio. Ver gráfico N° 4.

Es interesante que el aumento del contenido de lantionina, origina en las lanas una mayor estabilidad frente a agentes reductores y a nuevos tratamientos alcalinos; esto lo podemos poner en evidencia efectuando análisis de "solubilidad alcalina" y de "urea bisulfito" cuyos valores resultan sensiblemente disminuidos. Pero, en general, podemos afirmar que solamente pequeñas formaciones de

lantionina conducen a buenos resultados, ya que pasando de un cierto porcentaje, debemos considerar la lana dañada. Así lo han demostrado Zahn y Blankenburg (1963), y otros. Los primeros encuentran en el caso de la influencia de los % de lantionina sobre las propiedades mecánicas, los siguientes valores:

% de lantionina	% pérdida por tracción
0.25	3,6
0.45	5,4
0.83	7,0

También determinaron, que disminuye la propiedad de la supercontracción en las lanas con contenidos elevados de lantionina.

Por ello, volvemos a sostener, que la extendida opinión de que un cuidadoso tratamiento alcalino durante el lavado de la lana no altera las propiedades mecánicas *no puede ser mantenido*. Claramente lo vemos de la tabla anterior, en donde aumentos de 0.25 a 0.45 % de lantionina disminuyen la resistencia en un 5 %. Podría alegarse, que una disminución de esta magnitud no tiene mayor importancia, pero no debe olvidarse que al lavado siguen otra larga serie de procesos, cada uno de los cuales va produciendo alteraciones (cuya magnitud está muy influenciada por ese primer daño en el lavado, Malek (1964)). Todos ellos se suman y al final tendremos daños de importancia. Por eso, se vuelve a insistir sobre la imperiosa necesidad de disminuir la concentración de soda en los procesos de lavado, y muy especialmente en nuestro país.

Podemos afirmar que la presencia de contenidos elevados de lantionina, o superiores a las normales, son (en forma muy particular sobre la cistina) un *indicio de ataques irreversibles* sobre la queratina de la fibra. Esto va acompañado de una estabilización frente a los reductores a los álcalis, y a la vez de una sensible disminución en las propiedades mecánicas y elásticas de la lana.

Es interesante acotar que las transformaciones de cistina en lantionina, conducen a un aumento progresivo del contenido del % de agua en la lana (a mayores humedades ambientales). Este aumento del poder de sorbción, de la lana modificada, es aún más notable cuando se utiliza como agente de estudio, vapores de ácido fórmico.

RELACION ENTRE LA SOLUBILIDAD UREA BISULFITO Y LOS CONTENIDOS DE LANTIONINA:

Ya mencionamos que en lanas brutas los contenidos de lantionina son muy bajos. Contenidos elevados de lantionina, indican, con bastante certeza, tratamientos alcalinos, y a la vez una estabilización. Este efecto, denota también una vinculación entre el porcentaje de lantionina y el origen de algunos análisis de solubilidades, especialmente el de urea-bisulfito. Lees, Peryman y Elsworth (1960), lo han demostrado claramente, lo mismo que Kunitz (1961). Ver gráfico N° 5.

DETERMINACION DE LA LANTIONINA:

Hemos visto, en trabajos anteriores, que la determinación de diversos componentes de la lana, se efectuaban recurriendo a téc-

nicas reproducibles, incluso en laboratorios industriales. Hasta el momento, no podemos decir lo mismo para la lantionina.

Su determinación cuantitativa es difícil. Nosotros hemos probado con el método de cromatografía sobre papel, tal cual indica Miro Plans (1962), pero los resultados obtenidos no fueron satisfactorios.

La determinación por cromatografía en columna, fue propuesta por Blankenburg y Lee (1955), quienes recurrieron al empleo de resinas de intercambio iónico. Zahn y Osterloch (1956), aplicaron una variante, proponiendo su dosificación por cromatografía sobre papel. El mayor problema reside, tal cual lo indica Turba (1954), que tanto la lantionina como la cistina, presentes en la lana, poseen un R_f , calculado a partir del llamado coeficiente de reparto, muy pequeños (sumamente próximos) y por lo tanto son difíciles de separar.

El método utilizado, desarrollado por Decroix y Mazingue (1958), transforma previamente la lantionina en sulfóxido de lantionina, ya que de esta manera se obtiene una diferencia en R_f mayor. Esto incide también en una disminución del número de días de desarrollo del cromatograma.

Puede objetarse que en las lanas alteradas por álcali, encontramos sulfóxido de lantionina conjuntamente con la lantionina, y que con el método utilizado no puede obtenerse la proporción de cada uno de ellos en la fibra. Pero, como el sulfóxido procede de la lantionina, que a la vez se ha formado por alteración de la cistina, consideramos que obtenemos la magnitud de la alteración del enlace bisulfuro.

Incluimos únicamente, en el presente trabajo, un resumen del método:

- Se hidroliza la lana en ácido clorhídrico y por reacción con agua oxigenada transformamos la lantionina en sulfóxido de lantionina. Posteriormente el hidrolizado se coloca en el papel y se procede al desarrollo del cromatograma, siguiendo la técnica descendente monodimensional, durante cuatro días. Una vez revelado el cromatograma y eluido el sulfóxido de lantionina de la zona de papel que lo contenía, realizamos la reacción con una solución de ninhidrina y valoramos espectrofotométricamente.

EXPERIENCIAS REALIZADAS:

Se aclara de antemano, que debido a los problemas encontrados para la determinación cuantitativa de la lantionina, falta de material adecuado, etc., y por lo cual los resultados que hallábamos no coincidían, en un gran porcentaje, con las pruebas patrón, se decidió enviar las muestras a analizar a Aquisgran. Dichos resultados fueron utilizados para los cálculos correspondientes de los valores que aparecen en las tablas de los estudios A), B) y C).

ESTUDIO A:

LAVADO DE LA LANA:

Basándose en el estudio efectuado por Malek (1963-64) sobre lavado de la lana con diversos agentes, se realizó también la comparación en el contenido de lantionina de lanas lavadas con jabón-soda, con detergentes sintéticos aniónicos y no iónicos. Se encon-

traron resultados muy interesantes, que corroboran una vez más las ventajas de lavar con pH bajos, pues se comprueba que la cistina permanece casi inalterable, mientras que con los clásicos métodos jabón-soda (pH por encima de 10) hay modificaciones sustanciales del doble enlace bisulfuro, con aparición de lantionina.

VALORES HALLADOS:

	Lana tipo (sin lavar)	Lana lavada jabón soda	Lana lavada c/al- coholes lauricos sulfonados y soda sulfato	Lana lavada con no iónicos
Solubilidad				
Urea - Bisulfito	46,3%	34,8%	42,1%	44,9%
Contenido en				
Lantionina	0,14%	0,76%	0,55%	0,27%

NOTA: El agente no iónico fue un octil-fenol condensado con nueve moléculas de óxido de etileno. Como coadyuvante se utilizó bicarbonato de sodio.

ESTUDIO B:

LAVADO DE LA LANA: ACCION TEMPERATURA.

A los efectos de ver la influencia de la temperatura en el proceso de lavado, realizamos el estudio comparativo de lanas lavadas con soluciones iguales de carbonato de sodio, 4 grs/litro (condiciones similares a los lavaderos industriales) y durante tres minutos. Se variaron las temperaturas desde 20°C hasta 70°C. Normalmente, en un lavadero, oscilan entre 40 y 60°C como máximo. Se obtuvieron los siguientes valores:

	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
% de Lantionina	0.14	0.15	0.18	0.23	0.29	0.41	0.58	0.83
	60°C	65°C	70°C					
	1.15	2.03	2.25					

Un estudio comparativo semejante, realizado por Miró (1959) dio valores aún bastante más altos de % de lantionina; si bien, se efectuó el trabajo manteniendo las muestras de lana mucho más tiempo en la solución.

Del estudio de la tabla de valores hallados, se puede extraer una vez más, *la importancia de los pH elevados por encima de 50-55°C.* (Fuerte degradación de la fibra).

ESTUDIO C:

INFLUENCIA DEL VAPORIZADO:

Ya se conoce perfectamente la acción perjudicial que tiene el calor sobre la cistina. Se ha estudiado este efecto muy bien, y tal cual lo comprobó Miró (1962), por ej. a 160°C durante 14 horas, se poca la lantionina formada, tanto en aire con 69% de humedad, co-

mo en un nitrógeno al 52%. Por el contrario, si la atmósfera es muy húmeda, es sumamente perjudicial, tal como puede verse en los valores siguientes:

Condiciones de vaporizado	% de lantionina
15 minutos a 100°C	0,33
20 minutos a 130°C	1,14
1 hora a 130°C	2,50

Es sumamente interesante consignar un caso práctico que pudimos estudiar. En una industria lanera se presentaba el problema que algunas veces, cuando se teñía madejas de hilado 2/32, se notaba una evidente diferencia de matiz entre los dos cabos. Se estudió el problema a fondo, descartándose posibles faltas de igualación por colorantes, por sistema de teñido, por diferencia de torsión en el hilado, etc. etc.

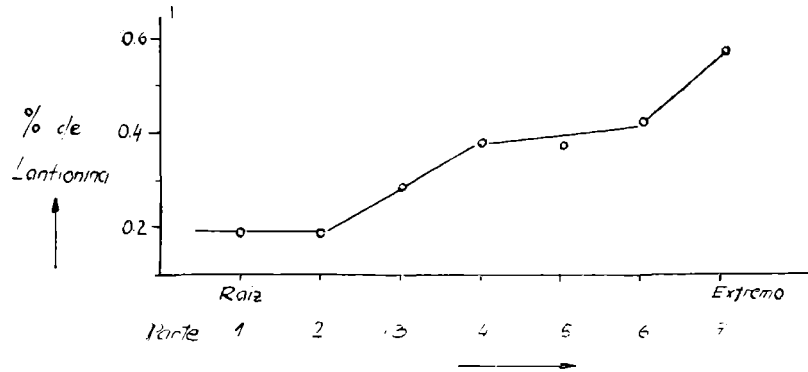
Se nos trajo el problema y luego de analizar cada una de las operaciones, a las cuales se sometía el hilado, se encontró una diferencia en el vaporizado de las partidas de hilado 1/32. Una vez enfocado bien la posible raíz de la anomalía, se analizaron las partidas de madejas 2/32 crudas, provenientes de hilados 1/32 con tiempos y humedades de vaporizado diferentes y que posteriormente al teñirse dieron matices disímiles, encontrándose que los porcentajes de lantionina de cada uno de los cabos era totalmente diferente. Uno de ellos tenía 0.24% y el otro 0.67% (promedios).

Este es un defecto que puede pasar muy frecuentemente en la industria textil lanera tal cual lo manifestaron Kopsic-Malek (1964) y que origina problemas posteriores, cuya razón, probablemente, se impute a causas muy alejadas de la realidad.

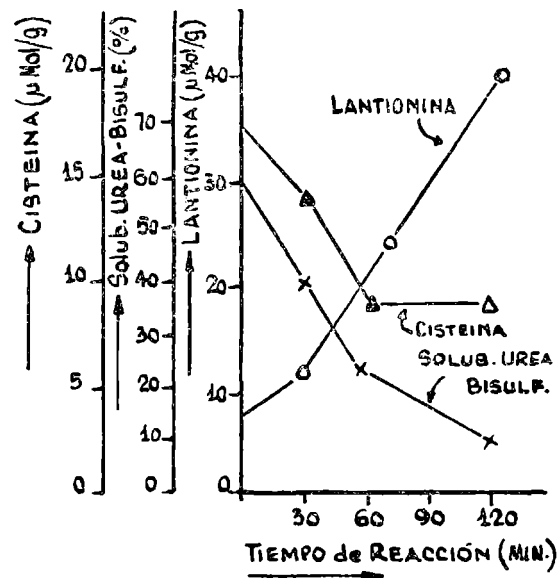
OBRAS CITADAS EN EL TEXTO

- 1.a BLANKENBURG, G. - LEE, (1955). The Analyst J. of Soc. Anal. Chem. 80,875.
- 1.b BLANKENBURG, G. - (1960). Dissertation TH, AACHEN.
2. CORFIELD - ROBSON (1955). Biochem. J., 59,62.
3. CUTHBERTSON, W., (1959). Biochem. J. 39, 7.
4. DECROIX - MAZINGUE (1958). Bull. Inst. Tex. France, 73, 41.
5. HORN, J. - JONES, B. - RINGEL, S. (1941). J. Biol. Chem. N° 138.
6. KOPSIC, T. - MALEK, G. (1963). Galaxia, N° 1, 47, Bs. As.
- 6.b KOPSIC, T. - MALEK, G. (1964). Conf. I Congreso Iberoamericano de Química Textil A. Q. T. A., Bs. As.
7. KUNITZ, F. (1960). DISS. TH. AACHEN.
8. KUNITZ, W. (1961), Textil Industrie, 126, 63.
9. LEES, K. - PERYMAN, R. - ELSWORTH, F. (1960), J. Textile Inst., 51, 717-725.
10. MALEK, G. (1964) Conf. "Lavado de la lana, principios fisicoquímicos", Lima, II Congreso Interamericano de Ingenieros Químicos.
- 11.a MIRO PLANS (1959), Invest. e Inf. Textil, N° 2, 289.
- 11.b MIRO PLANS, P. (1962) "Determinación de alteraciones químicas de la lana" - Tarrasa.
12. SATLOW, G. (1963) "Charakteristische Eigenschaften von Rohwollen" 35, Aachen.
- 13.a SWAN, J. (1955), Australia Conf. Pj. C. 25.
- 13.b SWAN, J. (1958), Sulfur Proteins, N. Y.
14. RAO, G. y GORIN, G. (1959). J. org. Che. N° 24, 749.
15. TURBA, F. (1954) Chromatographische Methoden in der Proteinchemie Springer, Berlin.
16. VASSILIADIS, A. (1963), Tex. Res. J., 33,5.
- 17.a ZAHN, H. - OSTERLOCH, (1956), Makromol. Chem. 16, 183.
- 17.b ZAHN, H. y col. (1960), J. Tex. Inst. 51, 740.
- 17.c ZAHN, H. y BLANKENBURG, G. (1963), Textil Rund. 10, 523.

VARIACION DEL CONTENIDO DE LANTIONINA A LO LARGO DE LA FIBRA DE LANA



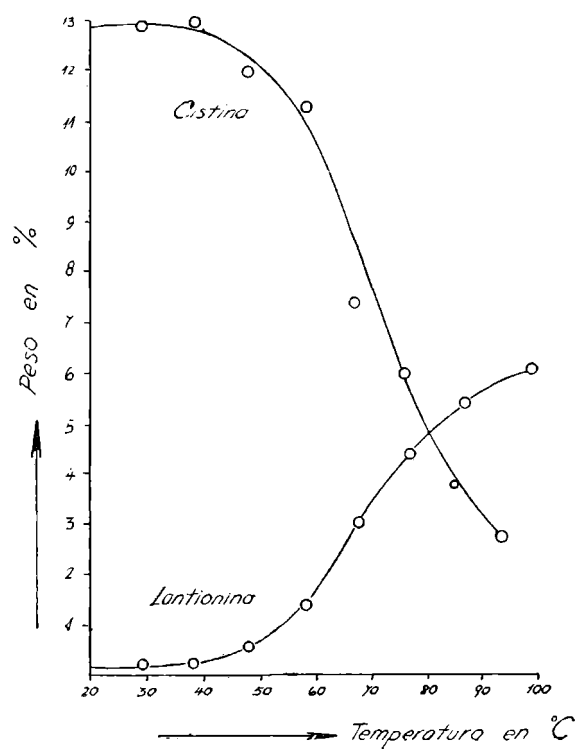
Nº 1



Nº 2

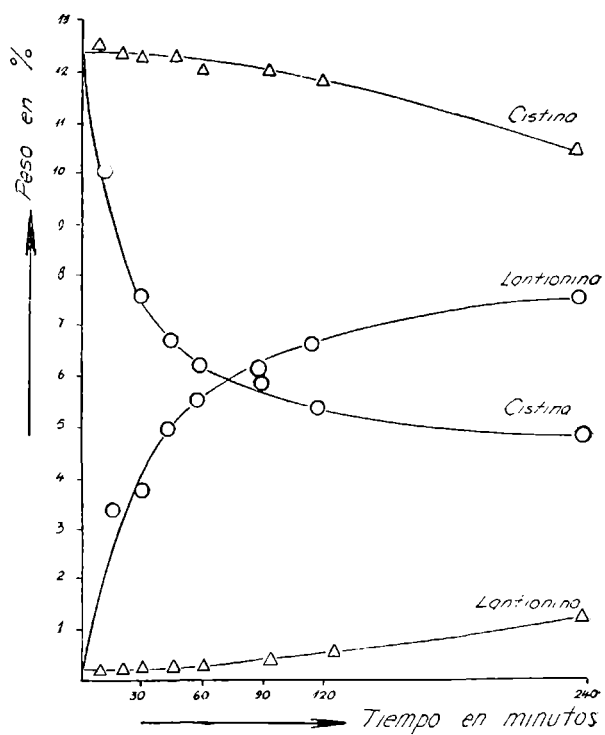
Formación de lantionina y cisteina con un tratamiento de la lana con solución N/10 de carbonato de sodio a la temperatura de 45 °C

CONTENIDO DE CISTINA Y LANTIONINA DESPUES DE
TRATAMIENTO DE LANA CON N/10 Na_2CO_3 A DISTINTAS
TEMPERATURAS



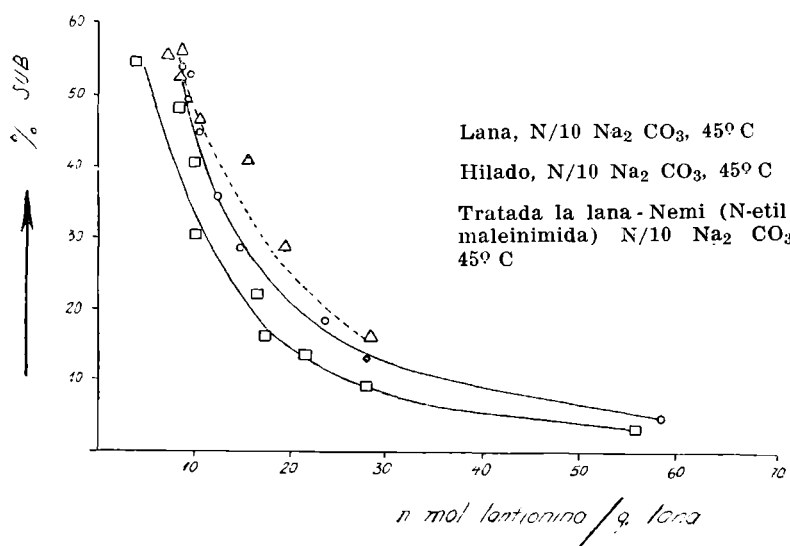
Nº 3

CONTENIDO DE CISTINA Y LANTIONINA DESPUES DE LA ACCION DE N/10 Na₂ CO₃ Y N/10 Na OH SOBRE LANA A 45 °C



Nº 4

RELACION ENTRE SOLUBILIDAD, UREA, BISULFITO Y CONTENIDO DE LANTIONINA EN LANA TRATADO CON SODA



Nº 5