

Couleur Végétale – Forum 2005 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.filiere-colorants-naturels.com/>

3. ДСТУ 3047-95. Тканини та вироби ткани поштучні. Класифікація та номенклатура показників якості. – К.: Держстандарт України, 1996. – 62 с. – (Національний стандарт України).

4. Шульга О. І. Використання відвару лушпиння цибулі ріпчастої для пофарбування текстильних матеріалів О.І.Шульга // Вісник Львівської комерційної академії. – Серія Товарознавча. – Випуск 5. – 2002. – С. 45-50.

5. Лунькова С.В. Измерение качества (квалиметрия) текстильных материалов и товаров: методические указания / Лунькова С.В., Матрохин А.Ю., Гусев Б.Н. – Иваново: ИГТА, 2004. – 23 с.

6. Ульянец А.Н. Развитие ассортимента красителей для текстильной промышленности / Ульянец А.Н. Барыбина Л.А., Маркова И.А // Текстильная химия. – 2001. – № 1. – С.36-39.

7. Hardman J. Natural Dyes / Judy Hardman, Sally Pinhey. – Crowood Press, 2009. – 160 p.

8. Дацко О.І. Роль біоцидності у формуванні комплексу споживних властивостей пофарбованих текстильних матеріалів / О.І.Дацко, І.С.Галик, Р.В.Куцик // Вісник Київського національного університету технологій і дизайну. – 2008. – № 5 (43). – С.311-315.

9. Дацко О. Екологічна безпечність вовняних тканин, пофарбованих натуральними барвниками / О. Дацко // Товарознавство і торговельне підприємництво: фахова професіоналізація, дослідження, інновації: матеріали Між нар.наук. – практ. Конференції (15-16 квітня 2009 року, м.Київ) / відп. ред. А.А. Мазаракі – К.: КНТЕУ, 2009. – 511 с. – С.270-273.

10. Дацко О.І. Тенденції розвитку ринку продукції народних промислів в Україні / О.І. Дацко, Н.В. Дацко // Вісник Львівської комерційної академії – Серія економічна. випуск 19. – 2007. – С.82-88.

Надійшла 29.7.2011 р.

УДК 675.872.4: 675.812

М.М. ТЕГЗА, О.А. АНДРЕЄВА

Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРЕПАРАТІВ КОЛАГЕНУ

Досліджено властивості та технологічні можливості препаратів, одержаних з недублених колагенвмісних матеріалів, що утворюються у шкіряному виробництві. Розглянуто два з можливих напрямків їх використання – у якості харчового білка та наповнювача шкіри.

Properties and technological possibilities of the specimens gained from untanned collagen-containing materials, which are formed in tanning manufacture, are investigated. Two of possible directions of their application – in the capacity of food protein and leather filler – are observed.

Ключові слова: препарати колагену, властивості, використання, харчовий білок, шкіра.

Вступ

Протягом тисячоліть шкірний покрив тварин залишався єдиним матеріалом для виготовлення желатину, натуральної шкіри та хутра [1-2]. Звідси зрозумілі величезне технічне значення колагену – основного протеїну шкіри та загальна потреба у сировинних ресурсах.

В процесі виготовлення натуральної шкіри, а потім одягу чи взуття, тобто в ланцюжку «шкура – шкіра – одяг (взуття)» у відході переходить близько 40 % колагенвмісної сировини. Рішення проблеми її переробки та використання – важливе народногосподарське завдання, розв'язати яке можна створенням безвідходної технології переробки колагенвмісної сировини та (або) вивченням можливості переведення сировини в однорідний стан для подальшого використання [2].

Розробка та впровадження сучасних технологій переробки колагенвмісної сировини для отримання нового покоління препаратів і матеріалів різного призначення передбачає не лише глибоке знання особливостей їх структури та хімічного складу, а й питань, пов'язаних з оцінкою показників безпеки, надійності, функціонального призначення, тобто зі споживчими характеристиками. Ось чому дослідження властивостей і технологічних можливостей препаратів, отриманих вітчизняним виробником з недублених колагенвмісних матеріалів, що утворюються у шкіряному виробництві, є актуальним і цілком відповідає потребам галузі.

Постановка завдання

Метою даної роботи, виконаної за завданням промисловості, є отримання та аналіз інформації щодо властивостей та можливостей практичного застосування нових препаратів, одержаних вітчизняним виробником з недублених колагенвмісних матеріалів, що утворюються у шкіряному виробництві. Для цього поставлено такі завдання: визначити фізико-хімічні властивості нових препаратів колагену з використанням традиційних та сучасних методів аналізу; встановити технологічні можливості цих препаратів з метою визначення їх подальшого практичного застосування; провести виробничі випробування результатів дослідження.

Для розв'язання поставлених завдань застосували традиційні, поширені у шкіряно-хутровому

виробництві, а також сучасні методи аналізу: мікроскопічний, мікробіологічний, фузіометричний, хроматографічний, математичну статистику.

У роботі використали вітчизняні білкові препарати з різним ступенем подрібнення, одержані за технологією Миколаївського шкіряного підприємства ТОВ «ТОМІГ» з голинних відходів та спилку шкіур великої рогатої худоби за схемою: дозрівання – гідроліз – сушіння – подрібнення – сортування – пакування. Для порівняння обрали вітчизняний желатин та голинний порошок іноземного виробника, одержані з аналогічного виду колагенвмісної сировини. Також аналізували хромові шкіри для верху взуття, наповнені з використанням вітчизняного препарату колагену.

Результати дослідження

З використанням різних методів досліджено токсичність, хімічний та амінокислотний склад, біологічну цінність, мікробіологічні та основні фізико-хімічні показники колагенвмісних препаратів (табл. 1-4).

За органолептичною оцінкою вітчизняні препарати колагену уявляють собою світлі однорідні продукти без неприємного запаху (табл. 1). Візуально всі досліджувані препарати мають вигляд порошку, проте, під мікроскопом частинки іноземного та вітчизняного препаратів, на відміну від желатину, мають вигляд дрібних волоконць, за розміром яких їх поділено на дрібно- та крупноволокнисті. При цьому розміри частинок вітчизняних препаратів у 2-3 рази перевищують розміри частинок іноземного аналога, але в 4-7 разів менші від желатину.

Таблиця 1

Органолептична оцінка та фізико-хімічні показники препаратів колагену

Показник	Желатин	Іноземний препарат	Вітчизняний препарат	
			дрібно-волокнистий	крупно-волокнистий
Зовнішній вигляд	Порошкоподібний однорідний продукт			
Колір	Світло-жовтий	Світло-кремовий, однорідний по всій масі		
Запах	Притаманий даному продукту			
Смак	Те саме			
Розмір частинок, мкм	50,30	3,17	6,60	11,13
Масова частка, %:				
- волога	12,0	12,1	8,3	12,1
- голинна речовина*	91,8	93,8	90,0	91,0
- незв'язаний жир*	0,1	1,4	0,2	0,2
- мінеральні речовини*	1,4	3,1	2,5	4,5
Вміст азоту аміногруп, %	0,9	0,1	0,4	0,3
Температура плавлення студнів, °С	33,0	–	36,0	36,5

* у перерахунку на абсолютно суху речовину

Вітчизняні препарати колагену розчиняються у воді з утворенням однорідної маси без грудок й містять багато білкових речовин (не менше 90 %), ймовірно, за рахунок колагену, але мало жирних (0,2 %) та мінеральних речовин (менше 5,0 %) (табл. 1). Вміст загального азоту у всіх зразках практично однаковий (14,2-14,7 %), проте, вміст азоту аміногруп знаходиться у більш широких межах (від 0,1 до 0,9 %). Вміст азоту аміногруп у вітчизняних препаратах в 3-4 рази більший, ніж в іноземному, але в 2,5-3 рази менший, ніж у желатині. Процес виплавлення вітчизняного голинного порошку, незалежно від ступеня подрібнення, відбувається повільніше, ніж желатину, що, ймовірно, зумовлено наявністю в першому колагенових волокон.

Таблиця 2

Характеристика 1-відсоткових розчинів препаратів колагену

Показник	Желатин	Іноземний препарат	Вітчизняний препарат	
			дрібноволокнистий	крупноволокнистий
Масова частка, %:				
- сухий залишок	1,00	0,28	0,72	0,67
- мінеральні речовини	0,01	0,02	0,02	0,02
- органічні речовини	0,99	0,26	0,70	0,65
Значення рН	5,40	5,10	5,70	5,70
Густина, г/см ³	0,996	0,994	0,995	0,996
Поверхневий натяг, дин/см	80,7	63,7	78,8	82,2
В'язкість кінематична, см ² /с	1,76	1,30	1,93	1,83

Розчини вітчизняних препаратів колагену (концентрація 1 %) менш кислі, але більш в'язкі порівняно з розчинами іноземного препарату та желатину (табл. 2). Вміст токсичних елементів у

вітчизняних препаратах менше гранично допустимого рівня (табл. 3), відсутня патогенна мікрофлора (табл. 4), тому їх можна віднести до нетоксичних, екологічно чистих продуктів.

Таблиця 3

**Вміст токсичних елементів у вітчизняних препаратах колагену
(усереднені дані)**

Елемент	Вміст, мг/кг	
	Препарат	НТД *
Свинець	0,092	не > 1,0
Кадмій	0,013	не > 0,1
Арсен	0,309	не > 1,0
Ртуть	< 0,01	не > 0,03
Мідь	1,24	не > 30,0

* НТД – науково-технічна документація

Таблиця 4

**Мікробіологічні показники вітчизняних препаратів колагену
(усереднені дані)**

Показник	Препарат	НТД
Кількість мезофільних аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів, КУО в 1 г	$3,2 \cdot 10^3$	не > $5 \cdot 10^4$
БГКП (колі-формні мікроорганізми), в 1 г	не виділено	не допускається
Патогенні мікроорганізми, у тому числі <i>Salmonella</i> , в 25 г	не виділено	не допускається
<i>Licteria monocytogenes</i> , в 25 г	не виділено	не допускається
СРК (сульфітредуруючі клостридії), в 1 г	не виділено	не > $5 \cdot 10^1$
<i>Staphylococcus aureus</i> , в 1 г	не виділено	не допускається

Однією з характерних ознак колагену є амінокислотний склад, на підставі якого створюється уявлення про його будову та властивості. Методом іонообмінної рідинно-колункової хроматографії встановлено [4], що всі препарати колагену містять 19 вільних амінокислот, у тому числі оксипролін, значну кількість дикарбонових та імінокислот, мало сірковмісних та циклічних амінокислот; цистин і триптофан відсутні. До особливостей аміно-кислотного складу вітчизняних препаратів, незалежно від ступеня подрібнення, слід віднести високий вміст окси- й порівняно високий вміст циклічних кислот.

Різницю у фізико-хімічних показниках та амінокислотному складі всіх аналізованих препаратів можна пояснити різним походженням та умовами одержання.

Одержані результати свідчать про великі технологічні можливості нових вітчизняних препаратів завдяки їх нетоксичності, екологічності, будові та спорідненості до колагену. У роботі розглянуто два з можливих напрямків використання цих препаратів – у якості харчового білка та наповнювача шкіри.

Як відомо [3], поживна (біологічна) цінність протеїнів визначається наявністю та співвідношенням у них замісних та незамінних амінокислот. В усіх досліджуваних препаратах виявлено 7 з 8 незамінних амінокислот (з урахуванням потреб дорослої людини) у кількості 11-12 %. В іноземному та вітчизняних препаратах вміст незамінних амінокислот на 2-7 % більший, ніж у желатині. У крупноволокнистому вітчизняному порошку вміст метіоніну (важливої незамінної амінокислоти) утричі більший, ніж в інших препаратах. При порівнянні з еталонним складом білка виявлено нерівний амінокислотний профіль всіх тестованих препаратів, їх невисоку біологічну цінність, оскільки скор незамінних амінокислот < 95 % (5 % – прийнята точність визначення кількості амінокислоти у протеїні). Найбільш дефіцитними (або лімітуючими) виявилися триптофан (взагалі відсутній у колагені) та сірковмісні амінокислоти (мет + цис, до 4 % від норми). Разом з тим, у препаратах з волокнистою будовою вміст незамінних амінокислот становить не менше 30 % від еталонної кількості (у желатині лише 27 %). Отже, нові колагеномісні препарати можна використовувати у якості харчового білка, покращуючи біологічну цінність у різний спосіб, наприклад, додаванням лімітуючих амінокислот, внесенням компонента з підвищеним вмістом таких амінокислот або змішуванням з іншими продуктами з різними лімітуючими амінокислотами.

В умовах ТОВ «ТОМІГ» проведено виробничі випробування з наповнювання хромових шкір для верху взуття вітчизняним препаратом колагену. Для цього використали струганий напівфабрикат ялівки товщиною 2,2-2,4 мм. Обробку проводили за методикою та на діючому технологічному обладнанні підприємства. Процеси рідинного оздоблення виконували у підвісних барабанах Юніматік (Швейцарія) у такій послідовності: промивання – додублювання сполуками хрому – нейтралізація – промивання – додублювання-наповнювання органічними сполуками – фарбування – жирування – промивання. Маса виробничої партії становила 1200 кг.

Для додублювання-наповнювання шкір діючою методикою передбачено застосування 9,0 % органічних дубителів, у тому числі 3,0 % синтетичних (Новолтан НК та Дразил ANG у співвідношенні 1: 2) та 6,0 % рослинних дубителів (мімоза), а у якості аніонного жиру – препаратів Лінор BAL і Пеллан S у

співвідношенні 1: 3. Відмінність обробки дослідної партії полягала у заміні 67,0 % іноземних органічних дубителів вітчизняним препаратом – дрібноволокнистим голиним порошком (витрата 4,0 % від маси струганого напівфабрикату) при збереженні існуючого співвідношення реагентів. Технологічні параметри всіх попередніх та подальших обробок – за діючою методикою.

Таблиця 5

Показники готових шкір

Показник	Значення		
	дослідна партія	контрольна партія	ГОСТ 939-88
Масова частка, %:			
- волога	13,7	13,7	10,0-16,0
- оксид хрому**	4,7	4,2	не < 4,3
- речовини, що екстрагуються органічними розчинниками**	4,8	5,6	3,7-10,0
Межа міцності при розтягу σ_p , МПа	17,7	16,7	не < 15,0
Навантаження при появі тріщин лицьового шару σ_L , МПа	16,5	15,0	не < 13,0
Видовження при напруженні 10 МПа L_{10} , %	29,5	26,8	20-40
Коефіцієнт рівномірності:			
- межа міцності при розтягу $K\sigma_p$	0,94	0,90	–
- навантаження при появі тріщин лицьового шару $K\sigma_L$	0,93	0,74	–
- видовження при напруженні 10 МПа KL_{10}	0,88	0,89	–
Вихід по товщині, %	87,3	85,6	–
Коефіцієнт сортності	0,96	0,95	–

** у перерахунку на абсолютно суху речовину.

Ніяких ускладнень під час обробки дослідної партії не виникало. Шкіряний напівфабрикат та готові шкіри мали приємний гриф, були міцними, добре наповненими, з гарними розкрійними властивостями (коефіцієнт рівномірності К). Сортність дослідних шкір на 1,0 % перевищувала сортність контрольних.

Отриманий позитивний ефект в результаті застосування нового білкового препарату у якості наповнювача можна пояснити його спорідненістю до колагену та реакційною здатністю, які визначають характер розподілу та взаємодії застосованих речовин (дубильних, жирувальних, наповнювальних) в товщі дерми. На більш рівномірний розподіл матеріалів вказує зменшення майже на 30 % різниці між міцністю шкіри в цілому σ_p та міцністю її лицьового шару σ_L у дослідній партії порівняно з контрольною.

Висновок

За допомогою традиційних та сучасних методів аналізу досліджено препарати колагену, одержані з недублених відходів шкіряного виробництва та голиного спилку. На підставі низки позитивних властивостей – нетоксичності, екологічності, особливого амінокислотного складу, спорідненості до колагену – припущені великі технологічні можливості цих продуктів. Розглянуто два з можливих напрямків використання вітчизняних препаратів – у якості харчового білка та наповнювача шкіри.

Проведено виробничі випробування з наповнювання хромових шкір для верху взуття дрібноволокнистим вітчизняним препаратом замість 67 % дефіцитних іноземних органічних дубителів. У порівнянні з контрольними сортність дослідних шкір, як більш міцних та наповнених, з високими розкрійними властивостями, вище на 1,0 %.

Результати роботи доцільно впровадити у шкіряне виробництво, що забезпечить певний економічний ефект за рахунок зменшення витрат на сировину та хімічні матеріали, покращення якості готової продукції.

Література

1. Сажожинова А. И. Сырье и отходы животного происхождения как объекты товароведения [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.collagen.su/archives/2663>; Май 26 2009.
2. Каспарьянц С. А. Проблемы эффективной переработки и использования коллагенсодержащих мате-риалов [Електронний ресурс]. Режим доступу : <http://www.collagen.su/archives/2604>; Апр 29 2009.
3. Андреева О. А. Фізика та хімія протеїнів: підручник / О. А. Андреева. – К. : КНУТД, 2003. – 224 с.
4. Андреева О. А. Визначення амінокислотного складу препаратів колагену, одержаних з відходів шкіряного виробництва / О. А. Андреева, М. М. Терза // Вісник КНУТД. – 2011. – № 2. – С. 121–126.

Надійшла 28.8.2011 р.