

УДК 675.81.02

БОРИСЕНКО Ю.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВИЗНАЧЕННЯ АМІНОКИСЛОТНОГО СКЛАДУ КОЛАГЕНУ ШКІРЯНИХ ВІДХОДІВ ПІСЛЯ ПРОЦЕСУ ДЕХРОМУВАННЯ

Мета. Визначення амінокислотного складу колагену шкіри після дехромування шкіряних відходів із застосуванням колагензберігаючих дехромуючих систем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$.

Методика. Використано метод рідинної іонообмінної колоночної хроматографії для аналізу амінокислотного складу колагену шкіри.

Результати. Визначено та проаналізовано амінокислотний склад нативного колагену, колагену після пікелювання та колагену після дехромування системами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$. Показано, що амінокислотний склад дехромованого колагену зберігся на 97-97,7 % від пікельованого.

Наукова новизна. Вперше встановлено за допомогою порівняльного аналізу амінокислотного складу нативного колагену, колагену після пікелювання та колагену після дехромування системами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, що, в основному, колаген дерми дубленої шкіри після вилучення хрому (III), зберігся за своєю первинною структурою.

Практична значимість. Можливість подальшого застосування дехромованих відходів із збереженою первинною структурою колагену для одержання білоквісних продуктів, зокрема, клею, гідролізатів, кормових добавок, білкових добрив.

Ключові слова: колаген, шкіряні відходи, дехромування, амінокислотний склад.

Вступ. Для ефективного сучасного розвитку шкіряно-хутрового виробництва необхідною передумовою є використання інноваційних ресурсозберігаючих, маловідходних екологічно орієнтованих технологій [1]. Особливе місце займають розробка нових та вдосконалення існуючих технологій [2], які відповідають наведеним вище вимогам. Зважаючи екологічну проблему забруднення довкілля шкіряними відходами хромового дублення з одного боку, та на цінність і дефіцит білкових продуктів - з іншого, колаген, одержаний з відходів шкіри хромового дублення шляхом нового способу дехромування, позбавлений хрому (III) і з практично збереженим амінокислотним складом, може застосовуватись для виробництва за існуючими технологіями таких білоквісних продуктів, як желатина, клеї [3], сорбенти, кормові добавки, білкові добрива. Нами розроблено нові способи дехромування шкіряних відходів системами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, при цьому залишковий вміст Cr_2O_3 у відходах складає 0,01-0,02%, загальні втрати білків, визначені за зміною маси зразків, не перевищували 8-9%, температура зварювання та зовнішній вигляд відходів наближалась до нативного колагену [4, 5].

Постановка завдання. Для підтвердження того, що після процесу дехромування в присутності гідроксиду амонію в наведених системах первинна структура колагену дерми відходів шкіри максимально збереглася, ми провели амінокислотний аналіз пікельованого колагену, колагену після дехромування сульфатом амонію в присутності гідроксиду амонію, та системою, утвореною при пропусканні вуглекислого газу через розчин гідроксиду амонію, за допомогою методу рідинної іонообмінної колоночної хроматографії. Отримані дані порівнювали з даними амінокислотного складу нативного колагену, наведеними в праці [6].

Результати дослідження. Колаген є представником класу білків, які є склеропротейнами. В дермі шкіри ссавців колаген складає 60-80% від сухої маси. Як природна високомолекулярна сполука, колаген має декілька послідовних структурних рівнів. До первинної структури білку відносять сукупність даних щодо складу його амінокислотних залишків та їх чередування в поліпептидних ланцюгах.

Найбільш характерні відмітні ознаки первинної структури колагену такі [6]:

Кількість амінокислотних залишків гліцину в поліпептидних ланцюгах колагену дорівнює третині від загальної кількості мономерних ланцюгів. З табл. 1 видно, що це співвідношення зберіглося; для зразків колагену, дехромованого системами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$,

вміст гліцину склав, відповідно, 346,5 та 350,7 моль на 10^5 г білку при загальній кількості мономерних ланцюгів 1000 та 990.

Наявність оксипроліну, на відміну від інших білків. За даними табл. 1, для нативного колагену його вміст склав 91 моль на 10^5 г білку, для пікельованого – 90,4 на 10^5 г білку, для зразків колагену, дехромованого системами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, відповідно, 86,6 та 85,3 моль на 10^5 г білку.

Таблиця 1. Вміст деяких амінокислот в колагені до і після обробок, моль на 10^5 г білку

| Амінокислота | нативний колаген | колаген після пікельювання | колаген після дехромовування | |
|----------------------------|------------------|----------------------------|---|---|
| | | | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ | розчином $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ |
| гліцин | 367 | 345,9 | 346,5 | 350,7 |
| пролін + оксипролін | 235 | 203,4 | 196,6 | 187,5 |
| аспарагінова + глутамінова | 136 | 146,5 | 137,3 | 140,8 |
| аргінін | 55 | 49,8 | 48,4 | 50,5 |
| серин + треонін | 56 | 57,1 | 51,7 | 48,1 |
| орнитин | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Сумарна кількість залишків імінокислот (проліну та оксипроліну) в поліпептидах колагену дорівнює п'ятій частині від загальної кількості мономерних ланцюгів. За даними табл. 1, молярний вміст цих амінокислот знизився на 13,4% для пікельованого колагену відносно необробленого, та склав 203,4 моль на 10^5 г білку. Вміст проліну та оксипроліну для зразків дехромованого колагену знизився по відношенню до пікельованого колагену на 3,3 та 7,8% і склав 196,6 та 187,5 моль на 10^5 г білку відповідно для дехромуючих систем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$. Це свідчить, що вплив сірчаної кислоти пікельного розчину є більш руйнівним для колагену, ніж вплив досліджуваних слаболужних дехромуючих систем.

При обробці колагену сильними лугами відбувається розщеплення амідів у бокових ланцюгах аспарагінової та глутамінової кислот, однак, вміст цих амінокислот (табл. 1), не зменшився для дехромованих зразків, що пояснюється тим, що гідроксид амонію, згідно з принципом Ле Шательє, пригнічує відщеплення амідної групи від карбоксилів бокових ланцюгів, яке звичайно відбувається за рівнянням:



При лужних обробках відбувається також руйнування бокових ланцюгів залишків серину і треоніну, а також перетворення аргінінових ланок поліпептидного ланцюга в орнітині [4]. З табл. 1 видно, що вміст серину і треоніну для зразків дехромованого колагену дещо знизився (на 7,7% та 14,1%) і склав 51,7 та 48,1 моль на 10^5 г білку відповідно для дехромуючих систем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$. Вміст аргініну для дехромованого колагену в порівнянні з пікельованим практично не змінився, орнітину в зразках не виявлено. Все це свідчить про м'який вплив гідроксиду амонію на колаген дерми.

За даними табл. 2 встановлено, що у досліджуваних зразках дехромованого колагену знайдено всі амінокислоти, характерні для цього білку; кількісний вміст цих амінокислот близький до пікельованого та нативного колагену. З табл. 2 видно, що кількість лізину, аспарагінової кислоти, гліцину, аланіну, лейцину практично не змінилася в порівнянні з їх кількістю в пікельованому колагені. За даними табл. 2 розраховано втрати гістидину, оксипроліну, проліну, глутамінової кислоти, валіну, фенілаланіну; вони більш суттєві в системі $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, ніж в системі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$, і складають від 2,2 до 26,3 % від вмісту цих кислот в пікельованому колагені для першої дехромуючої системи, та від 1,2 до 22,2 % для другої дехромуючої системи. Втрати ізолейцину і тирозину при дехромованні першою системою відсутні, а другою системою – складають 5,3 % та 20% відповідно від їх вмісту в пікельованого колагену. Це свідчить про різний вплив функціональних

груп досліджуваних амінокислот на лужний гідроліз пептидних зв'язків колагену, викликаний гідроксидом амонію в присутності солей.

Таблиця 2. Амінокислотний склад нативного колагену, колагену після пікельювання та після дехромовування

| Амінокислота | Амінокислотний вміст колагену | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| | нативний колаген | | пікельований колаген | | колаген після дехромовування системами | | | |
| | | | | | (NH ₄) ₂ SO ₄ + NH ₄ OH | | CO ₂ +NH ₄ OH | |
| | моль на 10 ⁵ г білку | % по молях | моль на 10 ⁵ г білку | % по моль від нативного | моль на 10 ⁵ г білку | % по моль від нативного | моль на 10 ⁵ г білку | % по моль від нативного |
| лізин | 30 | 2,73 | 22,3 | 2,04 | 24,7 | 2,25 | 23,4 | 2,14 |
| гістидин | 7 | 0,63 | 3,8 | 0,35 | 3,5 | 0,27 | 3,0 | 0,21 |
| аргінін | 55 | 5,02 | 49,8 | 4,54 | 48,4 | 4,02 | 50,5 | 4,61 |
| о-пролін | 91 | 8,31 | 90,4 | 8,25 | 86,6 | 7,85 | 85,3 | 7,79 |
| аспарагінова | 54 | 4,93 | 41,0 | 3,74 | 40,6 | 3,71 | 39,4 | 3,60 |
| треонін | 21 | 1,92 | 13,6 | 1,24 | 15,0 | 1,19 | 12,0 | 1,10 |
| серин | 35 | 3,19 | 43,5 | 3,97 | 36,7 | 3,29 | 36,1 | 3,30 |
| пролін | 144 | 13,15 | 113,0 | 10,32 | 110,0 | 10,06 | 102,2 | 9,33 |
| глутамінова | 82 | 7,49 | 105,5 | 9,63 | 96,7 | 8,77 | 101,4 | 9,22 |
| гліцин | 367 | 33,34 | 345,9 | 31,58 | 346,5 | 31,64 | 350,7 | 32,03 |
| аланін | 117 | 10,68 | 128,2 | 11,46 | 132,4 | 12,09 | 127,0 | 11,6 |
| валін | 26 | 2,37 | 22,8 | 2,08 | 18,7 | 1,71 | 16,8 | 1,53 |
| метионін | 8,4 | 0,77 | 4,5 | 0,40 | 3,5 | 0,32 | 4,4 | 0,40 |
| ізолейцин | 15 | 1,37 | 7,6 | 0,69 | 7,2 | 0,71 | 9,5 | 0,87 |
| лейцин | 30 | 1,73 | 20,9 | 1,91 | 21,0 | 1,92 | 20,4 | 1,86 |
| тирозин | 0,05 | 0,46 | 0,5 | 0,05 | 0,4 | 0,04 | 0,5 | 0,05 |
| фенілаланін | 14 | 1,27 | 8,1 | 0,73 | 8,0 | 0,73 | 7,6 | 0,69 |
| сумарне число моль | 1095 | - | 1021 | - | 1000 | - | 990 | - |
| % від нативного колагену | | | 93,0 | | 90,6 | | 90,3 | |
| % від пікельованого колагену | | | 100 | | 97,7 | | 97,0 | |

Для нативного колагену сумарний молярний вміст амінокислот в 10⁵ г білку складає 1095. З табл. 2 видно, що сумарний молярний вміст амінокислот в 10⁵ г білку для пікельованого колагену складає 1021, або 93% від нативного колагену, для дехромованого сульфатом амонію в присутності NH₄OH складає 1000, або не менш, ніж 97,7% від пікельованого, та для колагену, дехромованого системою CO₂ + NH₄OH, складає 990, або не менш, ніж 97,0% від пікельованого, бо втрати амінокислот ще мали місце під час процесу дублення. Це свідчить про збереження, в основному, амінокислотного складу колагену дерми після дехромовування.

Висновки. Визначено амінокислотний склад колагену дерми після пікельювання та колагену після дехромовування системами (NH₄)₂SO₄ + NH₄OH та CO₂ + NH₄OH. Порівняльний аналіз амінокислотного складу колагену після вказаних обробок та нативного колагену показав, що після пікельювання амінокислотний склад зберігся на 93 %; після дехромовування вказаними системами – відповідно, на 90,6 і 90,3 %, а в порівнянні з пікельованим колагеном – на 97,7 і 97,0 %. Це дозволяє використовувати дехромований колаген для одержання желатини, клею, кормових домішок, тощо.

Список використаної літератури

1. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів: монографія: в 2 ч. Ч. I / Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / А. Г. Данилкович, В. І. Лішук, В. П. Плавач, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигоцький; за ред. А. Г. Данилковича. – К.: Фенікс, 2011. – 438 с.
2. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів: монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Лішук та ін.; за ред. А. Г. Данилковича. – К.: Фенікс, 2012. – 344 с.
3. Борисенко Ю.В., Голубев А.В., Строкань А.П. Клей зі шкіряних відходів хромового дублення // Вісник Технологічного університету Поділля. - 2000. - № 5. - с.152-153.
4. Борисенко Ю.В., Голубев А.В. Роздублювання шкіряних відходів хромового дублення деякими неорганічними солями в присутності гідроксиду амонію // Вісник Державної академії легкої промисловості України. - 2000. - №3. - с.31-34.
5. Пат. 34194 А України, МКИ 6 С 09 Н 1/04. Спосіб роздублювання шкіряних відходів / Голубев А. В., Борисенко Ю. В., Голуб О. А. (Україна) ; КНУТД. – № 99063275 ; заявл. 14.06.99; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.
6. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. - М.: Легкая индустрия, 2001. - 527с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА КОЛЛАГЕНА КОЖЕВЕННЫХ ОТХОДОВ ПОСЛЕ ПРОЦЕССА ДЕХРОМИРОВАНИЯ БОРИСЕНКО Ю.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Определение аминокислотного состава коллагена кожи после дехромирования кожевенных отходов с применением коллагенсохраняющих дехромирующих систем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$.

Методика. Использован метод жидкостной ионообменной колоночной хроматографии для анализа аминокислотного состава коллагена кожи.

Результаты. Определен и проанализирован аминокислотный состав нативного коллагена, коллагена после пикелевания и коллагена после дехромирования системами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$. Показано, что аминокислотный состав дехромированного коллагена сохранился на 97 - 97,7 % от пикелеванного.

Научная новизна. Впервые установлено с помощью сравнительного анализа аминокислотного состава нативного коллагена, коллагена дермы после пикелевания и коллагена после дехромирования системами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ та $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, что, в основном, коллаген дермы дубленой кожи после извлечения хрома (III), сохранил свою первичную структуру.

Практическая значимость. Возможность последующего применения дехромированных отходов с сохраненной первичной структурой коллагена для получения белоксодержащих продуктов, в частности, клея, гидролизатов, кормовых добавок, белковых удобрений.

Ключевые слова: коллаген, кожевенные отходы, дехромирование, аминокислотный состав.

DETERMINATION OF AMINO ACID COMPOSITION OF COLLAGEN LEATHER WASTE AFTER THE PROCESS OF DECHROMING BORYSENKO Y.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. The determination of amino acid composition of skin collagen after the process of dechroming of leather waste by using collagen preserving dechroming systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ and $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$.

Methods. The method of liquid ion-exchange column chromatography for the analysis of amino acid composition of collagen skin has been used.

Results. The amino acid composition of native collagen, collagen after pickling and collagen dechromed by systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ and $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ have been identified and analyzed. It has

been shown that the amino acid composition of dechromed collagen remained at 97-97,7% than the pickled one.

Scientific novelty. It has been defined for the first time with the help of using a comparative analysis of amino acid composition of native collagen, collagen after pickling and collagen dechromed by systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ and $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, that in general, the dermis collagen of the tanned skin after removal of chrome (III) remained in its primary structure .

Practical significance. The possibility of further use of dechromed waste with preserved primary structure of collagen for obtaining protein contained products, namely adhesives, hydrolysates, feed additives, protein fertilizers.

Keywords: collagen, leather waste, dechroming, amino acid composition.

УДК 678.5.067

ОВДІЙЧУК Д.В., СОВА Н.В., ЩЕНКО О.В.

Київський національний університет технологій та дизайну.

СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

Мета. Отримати композиції на основі вторинного поліетилентерефталату з додаванням ряду термопластів, та дослідити фізико-механічні властивості цих композицій, визначити оптимальний технологічний процес отримання композицій.

Методика. Використано метод фізико-механічних та реологічних випробувань.

Результати. В процесі досліджень встановлено, що модифіковані зразки володіють більшою високою міцністю і при цьому не погіршуються фізико – механічні показники композицій. Це дає змогу перероблювати такі композиції не один раз, та широко використовувати їх.

Наукова новизна. Полягає в розробленні композицій з міцністними характеристиками на основі вторинного поліетилентерефталату. Визначені нові спектри використання цих композицій.

Практична значимість. Додавання до вторинного поліетилентерефталату термопластів у деяких випадках збільшує розривну міцність, збільшує ударну в'язкість та відносне видовження. Полімерні композиції на основі поліетилентерефталату дають змогу значно розширити спектр використання вторинного матеріалу, знизити собівартість продукції для покупця, й при цьому зменшити шкідливі викиди в природу.

Ключові слова. Вторинний поліетилентерефталат, міцність, модифікація.

Вступ. Значна кількість відходів вторинного ПЕТФ, обумовлює забруднення навколишнього середовища, й водночас підіймає питання проблеми утилізації цих відходів, роблячи цю проблему всесвітньою. Найбільш поширені відходи ПЕТФ – це передусім ПЕТФ пляшка, яка має широке застосування в промисловості всього світу [1]. Тому доцільно знайти спосіб не тільки утилізації ПЕТФ відходів, але й отримати можливість виготовлення з вторинних композицій необхідних у побуті речей [2].

Постановка завдання. Для отримання композицій з потрібними властивостями необхідна модифікація вторинного ПЕТФ з метою покращення експлуатаційних характеристик, зовнішнього виду, міцності [3-4]. Це дозволить не тільки запобігти забрудненню навколишнього середовища, але й дозволить значно розширити область використання вторинних ресурсів на основі ПЕТФ, знизити собівартість продукції, при цьому зміцнивши її, й зробити привабливішою для покупця.

Мета дослідження - отримати композиції на основі вторинного поліетилентерефталату з додаванням ряду термопластів, та дослідити фізико-механічні властивості цих композицій, визначити оптимальний технологічний процес отримання композицій.

Об'єкти та методи дослідження. Для вирішення цього завдання були розроблені композиції на основі вторинного ПЕТФ та ряду полімерів, таких як: вістамакс марки 6102, ПП марки PP2641J