

17 **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЕЛКОВЫХ ОБОЛОЧЕК, ПОЛУЧЕННЫХ С ДОБАВКАМИ РАСТВОРОВ КОЛЛАГЕНА**  
 И.М. ОРЛОВ, П.М. ГОСАЛОВА, П.П. БОБОВА, Л.Р. ЖАЛДАРОВА, Г.М. ЧИЗОВСКИЙ, научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР;  
 А.П. МАТРОСОВ, научно-исследовательский институт микрохирургии глаза, Москва, СССР;

экономию и рациональное использование сырьевых ресурсов, в том числе коллагеносодержащего сырья мясной промышленности, основными продуктами переработки которого являются желатин, клеи и белковая колбасная оболочка "селкозин", приобретает в настоящее время большое значение. Достаточно сказать, что только на различных стадиях производства оболочки отбраковывается до 10% коллагеносодержащих отходов, накопление и перевозка которых на желатиновые заводы связана с большими трудностями и дополнительными транспортными расходами.  
 Одно из наиболее перспективных направлений использования коллагеносодержащих отходов - перевод в растворимое состояние с последующим формированием колбасной оболочки с добавками растворов коллагена в разволокненную массу, что позволит более рационально использовать сырье и создать малоотходное производство.

Объектом исследования в данной работе служили:  
 - растворы коллагена, полученные из отходов коллагеновых волокон, поступающих от головок формующих машин производства белковой колбасной оболочки;  
 - белковые колбасные оболочки с добавками растворов коллагена.

При изучении свойств растворов коллагена и оболочек определяли:  
 - вязкость растворов коллагена на ротационном вискозиметре "Рестест-2";  
 - паропроницаемость оболочек /1/;  
 - физико-химические показатели оболочек /2/.

Структуру оболочек исследовали также с помощью растровой электронной микроскопии на японском электронном микроскопе "JEM-100 С" с приставкой "Стереоскан". Образцы предварительно обезжиривали петroleином эфиром, а затем, чтобы не происходила зарядка поверхности, покрывали тонким слоем металлической меди.

В соответствии с целями данной работы на первом этапе исследования возможность растворения коллагеновых волокон и влияние растворителя на вязкость получаемых растворов.

Для этого были использованы следующие растворители: соляная кислота 0,1 м (рН 1,6) и 0,04 м (рН 2,0), повышение величины рН не позволяло растворить волокна; уксусная кислота 0,5 м и смесь 0,5 м молочной и уксусной кислот в соотношении 1:3, примененные для растворения полуцариката при получении растворов из сплинка

/3/, и смесь соляной 0,04 м и уксусной 0,5 м кислот в соотношении 1:1 и 1:2.

Влияние вида растворителя на вязкость растворов, полученных из коллагеновых волокон, представлено в табл. 1.

Вид растворителя Solvent	Вязкость (по вискозиметру "Рестест-2" при скорости деформации 1 с <sup>-1</sup> , Па·с Viscosity (by Rheotest-2 viscosimeter) at the deformation rate 1 s <sup>-1</sup> , Pa·s
Соляная кислота, рН 1,6 (0,1 м) HCl	19,6
Соляная кислота, рН 2,0 (0,04 м) HCl	20,0
Смесь соляной (0,04 м) и уксусной (0,5 м) кислот в соотношении 1:2 HCl:CH <sub>3</sub> COOH(1:2) mixture	21,6
Смесь соляной (0,04 м) и уксусной (0,5 м) кислот в соотношении 1:1 HCl:CH <sub>3</sub> COOH(1:1) mixture	14,7
Уксусная кислота, 0,5 м CH <sub>3</sub> COOH	26,6
Смесь молочной (0,5 м) и уксусной (0,5 м) кислот в соотношении 1:3 Lactic:acetic acid mixture (1:3)	20,1

Как видно из табл. 1, наименьшей вязкостью обладает раствор, полученный в результате растворения коллагеновых волокон в смеси соляной и уксусной кислот в соотношении 1:1. Кроме того, наличие уксусной кислоты в смеси оказывает и бактерицидное действие на полученный раствор, что позволяет его длительно хранить. Этот вариант в лабораторных условиях оптимальный вариант раствора "селкозин".

Выработанный раствор коллагена использовали в качестве добавок к разволокненной массе коллагена при составлении формуемой массы, из которой была выработана колбасная оболочка с основными диаметрами 2,5, 5,0, 6,0, 6,5, 7,5 и 8,5 мм.

Влияние добавок раствора коллагена на физико-химические показатели получаемых оболочек представлено в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, введение растворов коллагена в разволокненную массу от 2,7 до 15,6% взамен воды, добавляемой по существующей технологии приготвления массы, позволяет фор-

Таблица 2 Table 2  
 Влияние добавок раствора коллагена на физико-химические показатели получаемых оболочек as effected with collagen solution added

Диаметр оболочки, мм Diameter mm	Добавка в сухую массу, % Additive, % of d.s.	Разрывная нагрузка, кгс Breaking force, kgf	Влажность, % Moisture, %
Диаметр оболочки, мм Diameter mm	Добавка в сухую массу, % Additive, % of d.s.	Разрывная нагрузка, кгс Breaking force, kgf	Влажность, % Moisture, %
10	2,7	2,80	18,1
10	5,4	3,10	18,3
10	8,1	3,40	18,6
10	10,8	3,60	18,9
10	13,5	3,80	19,0
10	16,2	4,00	19,3
10	18,9	4,20	19,5
10	21,6	4,40	19,7
10	24,3	4,60	19,9
10	27,0	4,80	20,1
10	29,7	5,00	20,3
10	32,4	5,20	20,5
10	35,1	5,40	20,7
10	37,8	5,60	20,9
10	40,5	5,80	21,1
10	43,2	6,00	21,3
10	45,9	6,20	21,5
10	48,6	6,40	21,7
10	51,3	6,60	21,9
10	54,0	6,80	22,1
10	56,7	7,00	22,3
10	59,4	7,20	22,5
10	62,1	7,40	22,7
10	64,8	7,60	22,9
10	67,5	7,80	23,1
10	70,2	8,00	23,3
10	72,9	8,20	23,5
10	75,6	8,40	23,7
10	78,3	8,60	23,9
10	81,0	8,80	24,1
10	83,7	9,00	24,3
10	86,4	9,20	24,5
10	89,1	9,40	24,7
10	91,8	9,60	24,9
10	94,5	9,80	25,1
10	97,2	10,00	25,3
10	99,9	10,20	25,5
10	102,6	10,40	25,7
10	105,3	10,60	25,9
10	108,0	10,80	26,1
10	110,7	11,00	26,3
10	113,4	11,20	26,5
10	116,1	11,40	26,7
10	118,8	11,60	26,9
10	121,5	11,80	27,1
10	124,2	12,00	27,3
10	126,9	12,20	27,5
10	129,6	12,40	27,7
10	132,3	12,60	27,9
10	135,0	12,80	28,1
10	137,7	13,00	28,3
10	140,4	13,20	28,5
10	143,1	13,40	28,7
10	145,8	13,60	28,9
10	148,5	13,80	29,1
10	151,2	14,00	29,3
10	153,9	14,20	29,5
10	156,6	14,40	29,7
10	159,3	14,60	29,9
10	162,0	14,80	30,1
10	164,7	15,00	30,3
10	167,4	15,20	30,5
10	170,1	15,40	30,7
10	172,8	15,60	30,9
10	175,5	15,80	31,1
10	178,2	16,00	31,3
10	180,9	16,20	31,5
10	183,6	16,40	31,7
10	186,3	16,60	31,9
10	189,0	16,80	32,1
10	191,7	17,00	32,3
10	194,4	17,20	32,5
10	197,1	17,40	32,7
10	199,8	17,60	32,9
10	202,5	17,80	33,1
10	205,2	18,00	33,3
10	207,9	18,20	33,5
10	210,6	18,40	33,7
10	213,3	18,60	33,9
10	216,0	18,80	34,1
10	218,7	19,00	34,3
10	221,4	19,20	34,5
10	224,1	19,40	34,7
10	226,8	19,60	34,9
10	229,5	19,80	35,1
10	232,2	20,00	35,3
10	234,9	20,20	35,5
10	237,6	20,40	35,7
10	240,3	20,60	35,9
10	243,0	20,80	36,1
10	245,7	21,00	36,3
10	248,4	21,20	36,5
10	251,1	21,40	36,7
10	253,8	21,60	36,9
10	256,5	21,80	37,1
10	259,2	22,00	37,3
10	261,9	22,20	37,5
10	264,6	22,40	37,7
10	267,3	22,60	37,9
10	270,0	22,80	38,1
10	272,7	23,00	38,3
10	275,4	23,20	38,5
10	278,1	23,40	38,7
10	280,8	23,60	38,9
10	283,5	23,80	39,1
10	286,2	24,00	39,3
10	288,9	24,20	39,5
10	291,6	24,40	39,7
10	294,3	24,60	39,9
10	297,0	24,80	40,1
10	299,7	25,00	40,3
10	302,4	25,20	40,5
10	305,1	25,40	40,7
10	307,8	25,60	40,9
10	310,5	25,80	41,1
10	313,2	26,00	41,3
10	315,9	26,20	41,5
10	318,6	26,40	41,7
10	321,3	26,60	41,9
10	324,0	26,80	42,1
10	326,7	27,00	42,3
10	329,4	27,20	42,5
10	332,1	27,40	42,7
10	334,8	27,60	42,9
10	337,5	27,80	43,1
10	340,2	28,00	43,3
10	342,9	28,20	43,5
10	345,6	28,40	43,7
10	348,3	28,60	43,9
10	351,0	28,80	44,1
10	353,7	29,00	44,3
10	356,4	29,20	44,5
10	359,1	29,40	44,7
10	361,8	29,60	44,9
10	364,5	29,80	45,1
10	367,2	30,00	45,3
10	369,9	30,20	45,5
10	372,6	30,40	45,7
10	375,3	30,60	45,9
10	378,0	30,80	46,1
10	380,7	31,00	46,3
10	383,4	31,20	46,5
10	386,1	31,40	46,7
10	388,8	31,60	46,9
10	391,5	31,80	47,1
10	394,2	32,00	47,3
10	396,9	32,20	47,5
10	399,6	32,40	47,7
10	402,3	32,60	47,9
10	405,0	32,80	48,1
10	407,7	33,00	48,3
10	410,4	33,20	48,5
10	413,1	33,40	48,7
10	415,8	33,60	48,9
10	418,5	33,80	49,1
10	421,2	34,00	49,3
10	423,9	34,20	49,5
10	426,6	34,40	49,7
10	429,3	34,60	49,9
10	432,0	34,80	50,1
10	434,7	35,00	50,3
10	437,4	35,20	50,5
10	440,1	35,40	50,7
10	442,8	35,60	50,9
10	445,5	35,80	51,1
10	448,2	36,00	51,3
10	450,9	36,20	51,5
10	453,6	36,40	51,7
10	456,3	36,60	51,9
10	459,0	36,80	52,1
10	461,7	37,00	52,3
10	464,4	37,20	52,5
10	467,1	37,40	52,7
10	469,8	37,60	52,9
10	472,5	37,80	53,1
10	475,2	38,00	53,3
10	477,9	38,20	53,5
10	480,6	38,40	53,7
10	483,3	38,60	53,9
10	486,0	38,80	54,1
10	488,7	39,00	54,3
10	491,4	39,20	54,5
10	494,1	39,40	54,7
10	496,8	39,60	54,9
10	499,5	39,80	55,1
10	502,2	40,00	55,3
10	504,9	40,20	55,5
10	507,6	40,40	55,7
10	510,3	40,60	55,9
10	513,0	40,80	56,1
10	515,7	41,00	56,3
10	518,4	41,20	56,5
10	521,1	41,40	56,7
10	523,8	41,60	56,9
10	526,5	41,80	57,1
10	529,2	42,00	57,3
10	531,9	42,20	57,5
10	534,6	42,40	57,7
10	537,3	42,60	57,9
10	540,0	42,80	58,1
10	542,7	43,00	58,3
10	545,4	43,20	58,5
10	548,1	43,40	58,7
10	550,8	43,60	58,9
10	553,5	43,80	59,1
10	556,2	44,00	59,3
10	558,9	44,20	59,5
10	561,6	44,40	59,7
10	564,3	44,60	59,9
10	567,0	44,80	60,1
10	569,7	45,00	60,3
10	572,4	45,20	60,5
10	575,1	45,40	60,7
10	577,8	45,60	60,9
10	580,5	45,80	61,1
10	583,2	46,00	61,3
10	585,9	46,20	61,5
10	588,6	46,40	61,7
10	591,3	46,60	61,9
10	594,0	46,80	62,1
10	596,7	47,00	62,3
10	599,4	47,20	62,5
10	602,1	47,40	62,7
10	604,8	47,60	62,9
10	607,5	47,80	63,1
10	610,2	48,00	63,3
10	612,9	48,20	63,5
10	615,6	48,40	63,7
10	618,3	48,60	63,9
10	621,0	48,80	64,1
10	623,7	49,00	64,3
10	626,4	49,20	64,5
10	629,1	49,40	64,7
10	631,8	49,60	64,9
10	634,5	49,80	65,1
10	637,2	50,00	65,3
10	639,9	50,20	65,5
10	642,6	50,40	65,7
10	645,3	50,60	65,9
10	648,0	50,80	66,1
10	650,7	51,00	66,3
10	653,4	51,20	66,5
10	656,1	51,40	66,7
10	658,8	51,60	66,9
10	661,5	51,80	67,1
10	664,2	52,00	67,3
10	666,9	52,20	67,5
10	669,6	52,40	67,7
10	672,3	52,60	67,9
10	675,0	52,80	68,1
10	677,7	53,00	68,3
10	680,4	53,20	68,5
10	683,1	53,40	68,7
10	685		

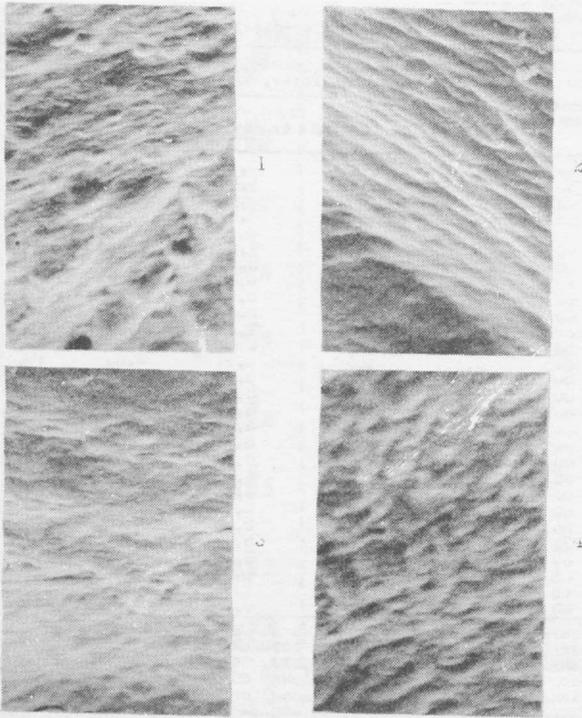


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности оболочек кутизина (1), белкозина (2), белкозина с доавками растворов коллагена: 7,3% (3) и 13,6% (4), снятые под углом 40° (X 10000).

Fig. 2. Electron microphotographs of Cutisina surface (1), Belcosin (2) and Belcosin with collagen solution added: 7.3% (3) and 13.6% (4), taken at the angle of 40° (X 10,000)

№ 10, с. 22-28; № 11, с. 34-38.

4. Riemschneider R., Chik W.H. Scanning electron microscopy in the study of soluble collagens. - *Angew. makromol. chem.*, 1970, 43, p. 151-150.
5. денисова А.А., Зурабин А.М., Сумина В.В., Типтева Г.Н. Изучение структуры кожевенных полуфабрикатов методом световой и растровой микроскопии. - *Кожевенно-обувная промышленность*, 1977, № 5, с. 41-44.
6. Смеляненко Н.И., Мерещов Л.Д., Михайлов И.П. Ультратонкая структура коллагеновых волокон и основного вещества дермы кожи человека. - *Архив анатомии, гистологии и эмбриологии*, т. 72, 1976, вып. 4, с. 69-76.

Таблица 3 Table 3

Влияние добавок раствора коллагена на паропроницаемость полученных оболочек

Диаметр оболочки, мм Casing diameter	% добавки к сух. остатку Additive, % of d.s.	Паропроницаемость за 24 ч, г/дм <sup>2</sup> Vapour permeability, g/dm <sup>2</sup> /24 h
45	4,1	5,66±0,556
55	4,1	5,63±0,200
60	4,1	5,65±0,302
65	4,1	5,65±0,239
65	4,1	5,61±0,454
45	7,3	5,32±0,302
45	7,3	5,76±0,105
45	13,6	5,37±0,173
45	-	5,75±0,194

раза превышал установленный срок, не вызвал каких-либо особенностей, связанных со старением оболочки. Готовая продукция полностью соответствовала по органолептическим, бактериологическим и химическим показателям требованиям действующего стандарта.

С целью исследования влияния добавок растворов коллагена на изменение структуры оболочек было проведено ее изучение с помощью растровой электронной микроскопии, которая в последние годы получила широкое распространение [4-6]. Были исследованы структуры оболочек, выработанных с добавками растворов коллагена в количестве 7,3 и 13,6% и без добавок. Электронные микрофотографии образцов приведены на рис. 1 и 2.

Изображения, представленные на рис. 1, выполненные при увеличении в 1000 раз, показывают, что структура оболочек как без добавок раствора коллагена, так и с добавкой, практически одинакова и представляет собой сеть переплетающихся волокон. Электронные микрофотографии, выполненные при увеличении в 10000 раз, (рис. 2) дополняют изображения, приведенные на рис. 1. Рассматривая их, следует отметить, что бугристая поверхность на всех изображениях вызвана дивергентной структурой коллагеновых волокон. Однако поверхность структуры оболочек с добавками растворов коллагена более однородна, что связано с тем, что введение в формуемую разволокненную массу растворов коллагена способствует более равномерному распределению волокон коллагена и получению более однородной и пластичной массы.

Таким образом, полученные результаты показали, что введение растворов коллагена в количестве 2-14% к сухому остатку разволокненной массы позволяет рационально использовать коллагеносодержащие отходы, обеспечивая безотходную технологию производства кожковой оболочки.

#### Литература

1. Рейтлингер С.А. Паропроницаемость полимерных материалов. - *м., Лияия*, 1974, 263 с.
2. ТУ 4944-76. Белковая колбасная оболочка.
3. Раболин О.О., Голованова И.М., Кирсанова Н.В., Лажкова Г.М. Получение пленкообразующего раствора коллагена для формирования искусственных оболочек. - *мясная индустрия СССР*, 1980,