

На правах рукописи



СУХОВ ИГОРЬ ВИКТОРОВИЧ

**КОЛЛАГЕНОВЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЫБНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ: ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ, СВОЙСТВА,
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ.**

05.18.07 - Биотехнология пищевых продуктов и биологических
активных веществ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Антипова Людмила Васильевна
(ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет инженерных технологий).

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Запорожский Алексей Александрович
(ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет, г Краснодар).
доктор технических наук, доцент
Бабич Ольга Олеговна
(ФГАОУ ВО Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, г. Калининград).

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра питания, биотехнологии и безопасности пищи г. Москва

Защита состоится «15» декабря 2020 года в 15 ч 30 мин. на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.035.04 на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, Воронеж, пр-т Революции, д. 19, конференц-зал.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим присылать ученому секретарю совета Д 212.035.04.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети «Интернет» на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» www.vsuet.ru «22» июня 2020 г. Автореферат размещен в сети Интернет на официальном сайте Министерства образования и науки РФ: vak2.ed.gov.ru и на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» www.vsuet.ru «12» октября 2020 г.

Автореферат разослан «10» ноября 2020 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук **Е.В. Белокурова**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Коллаген – распространенный многофункциональный белок, на базе которого исторически сложились направления применения в медицине, в косметической и пищевой промышленности. В последнее время вырос интерес к рыбным коллагенам, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с наземными животными, что позволяет создать перспективную сырьевую базу и получить новые коллагеновые субстанции. Однако, технологии рыбных коллагеновых субстанций требуют дополнительного научного обоснования в разработках технологических решений, поскольку реально могут обеспечить существенные потребности в различных секторах экономики. В настоящее время доли производства коллагеновых белков в России составляют около 80% импортные, 20% отечественные. При этом, отечественное производство не развито, и представлено малыми и средней мощности предприятиями. Производство коллагена в мире сосредоточено в США, Китае, Японии и странах Евросоюза. В России оно существует, в основном, из сырья животного происхождения. Преобладающая доля рынка приходится на медицинские и фармацевтические изделия, где лидеры: ОАО Белкозин, ЗАО Зеленая дубрава, Medical Collagen 3D, ГК Русимплант, ООО СИНАП, Лаборатория косметики «Аркадия», МК Коллахит, Биофарм Холдинг, НПО Здоровое питание, ЗАО Эвалар, Компания HELSO, группа компаний РЕВАДА. Разработка функциональных ингредиентов занесена в федеральную программу «Развитие биотехнологии в России до 2020г.», и представляет огромный научный и практический интерес. Коллагеновые белки сосредоточены в побочных продуктах и отходах рыбоперерабатывающих производств, что актуализирует направления по получению коллагеновых субстанций, и неразрывно связано с экологическим и рациональным природопользованием, и соответствует содержанию доктрины продовольственной, что способствует безопасности России. Данная тема выполнялась в рамках госбюджетной НИР кафедры технологии продуктов животного происхождения, НОЦ «Живые системы», программы «Старт» «Разработка технологии и способов применения коллагеновых основ для пищевых и косметических целей» Договор №3026ГС1/45-432 от 04.04.2019 г. Научное направление диссертационного исследования связано с государственной бюджетной НИР научно-образовательного центра «Живые системы»: «Развитие теоретических и практических основ наук о жизни в обеспечении рационального использования сельскохозяйственных биоресурсов и продовольственной безопасности», является частью НИР № 3017 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию на 2016 год ФГБОУ ВО «ВГУИТ» по теме «Рациональное использование побочных продуктов скороспелых животных и птиц».

Цель работы—Обоснование условий получения нового коллагенового материала с пористой структурой, высокой степенью влагоемкости, дезодорирующими и сорбционными свойствами для жизнеобеспечения человека.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать влияние различных органических кислот на функционально-технические свойства коллагеновой субстанции;
- исследовать гистоморфологические свойства рыбных шкур различных топографических участков, усовершенствовать технологию получения коллагеновых субстанций с обоснованием параметров и режимов обработки рыбных шкур;
- определить и проанализировать свойства коллагеновой субстанции, полученной по усовершенствованной технологии как основы для получения пористых материалов;
- определить условия, обосновать способ и режимы получения пористой структуры из коллагеновой дисперсии;
- оптимизировать процесс сушки, и исследовать влагоемкость полученных пористых коллагеновых материалов—губок;
- определить пористость, дезодорирующие и сорбционные свойства пористых коллагеновых материалов;
- оценить перспективы применения пористых коллагеновых материалов в качестве подложки при хранении мясных полуфабрикатов и средств личной гигиены;
- провести расчет ожидаемой экономической эффективности и разработать проект технических условий на пористые материалы на основе коллагеновой субстанции.

Научная новизна.

Проведена гистоморфологическая оценка топографических участков рыбных шкур на примере толстолобика, выявлены особенности локации коллагеновых белков, обосновывающие необходимость контурирования сырья для переработки с получением пористых материалов. При исследовании влияния различных органических кислот (уксусная, молочная, лимонная, янтарная) при обработке контурированного сырья установлено, что для разволокнения коллагеновых фибрилл возможно использование каждой из них. Наиболее высокая степень набухаемости шкур отмечена в уксусной кислоте. Концентрация 1,0-1,5% позволяет получать дисперсию с влажностью 96,3%, содержанием белка 3,12%, в том числе коллагенов 87%, и водородным показателем 5,8. Установлена безопасность коллагеновых субстанций по

токсикологическим и микробиологическим показателям. Методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установили температурный предел денатурации рыбных коллагенов из толстолобика на уровне 43.13С°. Установленные закономерности изменения структуры белка позволили обосновать выбор низкотемпературной сушки методом лиофилизации для достижения равномерной пористой структуры. Спектроскопический анализ коллагенов на всех этапах технологического процесса доказывает максимальное сохранение нативной структуры в конечном продукте.

Математические модели для анализа и оптимизации процессов высушивания коллагеновой дисперсии методом лиофилизации имеют практическое значение и позволяют проанализировать свойства готового материала, устанавливать параметры и режимы процесса.

Доказано, что на характеристики высушенных коллагеновых материалов влияет толщина слоя коллагеновой дисперсии, предназначенного для получения материалов с равномерным распределением пор. Толщина 3-8 мм формирует материал с требуемыми характеристиками.

Микроструктурные исследования пористых материалов (губок) позволили оценить равномерность и строение пор, включающих сквозные и тупиковые формы. Для губки толщиной 0,3 см пористость составляет $88,9 \pm 18,4\%$ от общего объема губки, что объясняет высокую влагоемкость материала.

Суммарный отклик ароматических профилей в сенсорных опытах доказывает, что коллагеновые материалы обладают высокими показателями сорбции и дезодорации.

Теоретическая и практическая значимость.

Получены новые и расширены существующие знания о возможности получения пористых материалов из коллагеновых источников рыбного происхождения. Полученные результаты используются в образовательном процессе при подготовке кадров для рыбоперерабатывающей отрасли, повышения их квалификации, и переподготовки по специальности «Продукты питания животного происхождения» для магистров и аспирантов. Доказана целесообразность и обоснованы условия получения коллагеновой субстанции с характеристикой структуры и свойств, позволяющих рекомендовать к использованию в пищевой и медицинской отраслях экономики.

Обоснованы параметры и режимы на всех этапах технологического процесса, усовершенствована технологическая схема производства губок, разработаны и обоснованы направления их применения, апробированы технические решения в качестве средств личной гигиены, в качестве подложек при хранении охлажденных мясных полуфабрикатов в лабораторных и опытно-производственных условиях ИП Ложкин, Воронежская область, Хохольский район, НИЛ НОЦ «Живые системы» ФГБОУ ВО ВГУИТ. Новизна

технических решений подтверждена патентом РФ № 2 704 248 «Способ получения пористого коллагенового материала»

Научные положения, выносимые на защиту.

- Условия, параметры и режимы получения коллагеновых пористых материалов с высокой влагоемкостью.
- Физико-химическая характеристика пористых коллагеновых материалов рыбного происхождения.
- Обоснование направлений и оценка результатов апробации коллагеновых пористых материалов при решении прикладных задач.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертационная работа соответствует пунктам 2,3,12. паспорта специальности 05.18.07 – «Биотехнология пищевых продуктов и биологических активных веществ»

Апробация результатов.

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в научных изданиях, доложены и обсуждены на международных, всероссийских семинарах и конференциях: IV-я Международная научно-техническая конференция «Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение» (24 ноября 2017 г.) Воронеж, LVII отчетная научная конференция преподавателей и научных сотрудников за 2018 год (02 по 04 апреля 2019 года), III Научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные разработки в области пищевой промышленности, сельского хозяйства и биотехнологии» (25 октября 2016 г.), V-я Международная научно-техническая конференция «Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение» (23 ноября 2018 г.), Международная научно-практическая конференция, посвященная 15-летию кафедры технологии хранения и переработки животноводческой продукции Кубанского ГАУ (29 марта 2019 г.), VI Всероссийский конкурс творческих проектов курсантов, слушателей и студентов образовательных учреждений высшего профессионального образования памяти профессора А.Н. Лукина «Взгляд молодых ученых на проблемы безопасности в современном мире» (30 мая 2019 г.), II региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии производства материалов в химии, машиностроении и строительстве» (Конкурс проектов по программе УМНИК) (25 октября 2018г.), Всероссийская XII Буденовская студенческая конференция «Посвященная 140-летию со дня рождения Н.Н. Буденко» (22 апреля 2016 г.) Научная работа представлена и удостоена премии правительства Воронежской области среди молодых ученых (20 декабря 2018 г.) Результаты работы представлены на 44-ой межрегиональной специализированной выставке здравоохранения (14-16 марта 2018г.)

Основные положения диссертационной работы изложены в 9 научных работах, в том числе 3 статьях в журналах рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 4 статьи в изданиях РИНЦ (1 статья индексируемая в SCOPUS). Получен патент на изобретение РФ № 2 704 248 «Способ получения пористого коллагенового материала».

Структура и объем диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения пяти глав, выводов по основным результатам работы, списка используемых источников из 170 наименований, в том числе из 99 на иностранных языках, приложений, представлена на 196 страницах машинописного текста, содержит 38 таблиц, 62 рисунка.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации, состоит в получении и анализе информации по избранной проблеме, выборе направления исследований, постановке, анализе и выполнении основной части экспериментов, исследовании топографических участков шкур толстолобика для усовершенствования получения коллагеновой основы высокого качества с сохранением нативной структуры коллагенов, оптимизации процессов сушки коллагеновых материалов, разработке математической модели сушки для максимального влагопоглощения и увеличения сорбционной емкости коллагеновых материалов. Автором разработаны рекомендации по прикладному использованию в качестве подложек при хранении охлажденных мясных полуфабрикатов и впитывающего слоя средств личной гигиены, проведена лабораторная и опытно-промышленная апробация технических и технологических решений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, сформирована научная новизна, приведена практическая значимость результатов диссертационного исследования.

В **главе I «Обзор литературы»** дан критический анализ и обобщена информация по свойствам и строению рыбных коллагенов, формам коллагеновых субстанций, опыту и перспективам применения.

В **главе II «Постановка эксперимента, объекты и методы исследований»** приведена схема исследований (рис. 1), описаны основные объекты, и методы анализа, условия организации экспериментальных исследований.

Объектами исследований служили: шкуры толстолобика, получаемые в

виде отходов рыбоперерабатывающей технологии при разделке прудовой рыбы.

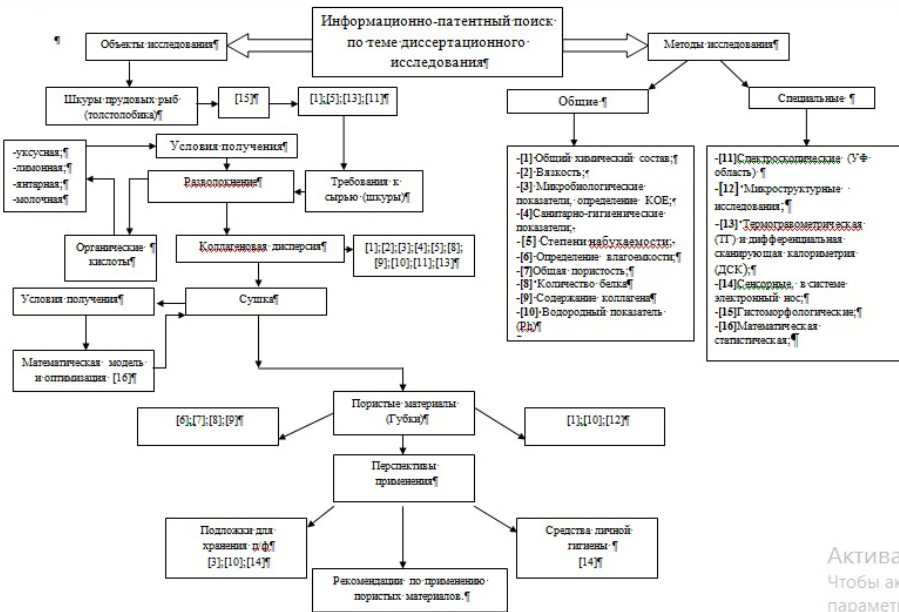
Экспериментальные исследования проводили в условиях НИЛ. кафедры «Технология продуктов животного происхождения» НОУ «Живые системы» ФГБОУ ВО «ВГУИТ», и кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежского государственного университета, Центра коллективного пользования «Контроль и управление энергоэффективными проектами» ФГБОУ ВО «ВГУИТ», ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Воронежской области» (г. Воронеж).

Анализ химического состава исследуемых объектов в лабораторных и производственных условиях проводили в соответствии с действующей нормативной документацией и известными методами анализа.

Общий химический состав коллагенсодержащего сырья рыбной промышленности, коллагена и его продуктов в виде губок, определяли методами: массовая доля влаги – термогравиметрическим методом в соответствии с требованиями ГОСТ 9793-74; количество белка – методом Кьельдаля, содержание коллагена, массовая доля золы, массовая доля сухих ГОСТ 31795-2012, водородный показатель (Ph) измерения производили на РН-метре в соответствии ГОСТ 28972-91 на приборе Edge HI 2002-02; коэффициент желатинизации проводили по ГОСТ 22181-2015; вязкость определяли на вискозиметре вибрационном SV-10; микробиологические показатели определяли в соответствии с указаниями. Общее количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов, КОЕ/г ГОСТ ISO 21149-2013; ГОСТ ISO 18416-2013; ГОСТ ISO 21150-2013; ГОСТ ISO 22718-2013; ГОСТ ISO 22717-2013;

Санитарно-гигиенические исследования включали в себя общее токсикологическое и кожно-раздражающее действие: ГОСТ 26930-86; ГОСТ 26927-86; ГОСТ 30178-96; Кожно-раздражающее действие Инструкция 1.1.11-135-2004; Воздействие на слизистые оболочки (однократно) Инструкция 1.1.11-135-2004; Общетоксическое действие, определяемое альтернативными методами *in vitro* №29ФЦ/394 от 29.01.2002; Определение степени набухаемости гидрата коллагена и материалов из него по ГОСТ 24160-2014; Определение общей пористости проводили по ГОСТ 24468-80; Органолептические показатели готового продукта по ГОСТ 7631-2008; Микроскопическое исследование пористых материалов выполняли на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV JEOL с системой микроанализа Bruker XFlash 5010; Микроскопические исследования коллагенового продукта производили на обычном лабораторном микроскопе без иммерсии; Для исследования закономерностей теплового воздействия на свойства шкур рыбы (ШР), и гидрата коллагена использован метод неизотермического анализа и прибор синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter; Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне гидрата коллагена, при 25°C, 48°C измерялись с помощью экспериментальной

установки, созданной на базе волоконного спектрометра USB4000-UV-VIS-ES (OceanOptics); Гистоморфологические исследования проводили по ГОСТ Р 50372; Идентификацию коллагена определяли методом инфракрасной спектроскопии на многофункциональном ИК-спектрофотометре Specord M-80 (Германия) и Vertex-70 в диапазоне 4000-400 см⁻¹; Оценку суммарных ароматов мясных продуктов проводили методом пьезокварцевого микровзвешивания на анализаторе запахов «МАГ-8» с методологией «Электронный нос»; Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами математической статистики и оптимизации показателей влагоемкости. Для оценки адекватности математической модели был проведен дисперсионный анализ (ANOVA) эксперимента в программе DesignExpert (Stat-Ease Inc.).



Активировать
Чтобы активировать параметр

Рисунок 1 - Схема экспериментальных исследований

В главе III Характеристика сырья в совершенствовании получения пористого коллагенового продукта.

За базу сравнения (прототип) принимали известную технологию коллагеновой дисперсии (патент РФ № RU 2 614 273). Экспериментально установлено, что образцы коллагеновых дисперсий по прототипу имели неоднородную структуру, ярко выраженную зернистость и включали плотные остатки соединительной ткани. По нашему мнению, это связано, с одной стороны, с различной плотностью топографических участков шкуры, а с другой - с применением достаточно высокой концентрацией уксусной кислоты на завершающих стадиях технологического процесса. Выявленные недостатки по прототипу ставят задачу усовершенствования технологии для получения пористых материалов с однородной структурой.

Микроструктурные исследования на световом микроскопе при окрашивании по Ван-Гизону показали, что дерма шкур представляет собой плотную соединительную ткань, пронизанную развитыми волокнами коллагена. При этом около плавниковая и прижаберные участки имеют большую толщину и плотность, в них отмечено скопление жировой и мышечной ткани. Средняя область шкуры однородна, содержит минимальное количество жировой и мышечной ткани, в отличие от млекопитающих, в шкуре толстолобика волокна коллагена расположены упорядоченно. Это объясняется тем, что волокна участвуют в фиксации чешуи и формируют трехмерную структуру. Между пучками коллагеновых волокон I и II порядка расположены прослойки рыхлой соединительной ткани. Особенности гистологического строения шкуры толстолобика диктуют целесообразность выделения средней части, что требует дополнительной операции при подготовке сырья - контурирования.

При исследовании влияния органических кислот на разволокнение и экстракцию коллагеновых белков около брюшной прижаберной области обрезались, среднюю часть шкуры очищали от остатков мышечной ткани и жира, а далее использовали обработку органическими кислотами. С целью устранения недостатков технологии коллагеновой дисперсии по прототипу использовались различные органические кислоты (уксусная, лимонная, янтарная, молочная) в различных концентрациях и гидромодуле. Сравнительные данные свойств дисперсий представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика физико-химических показателей способов получения коллагенового продукта.

Наименование показателя	Значение показателей способов получения		
	1 Яблочный уксус 1,5%	2 Столовый уксус 1,5%	3 Без перекисдно-щелочной обработки столовый уксус 1%
Массовая доля сухих веществ	1,8-2,0	2,0-2,1	1,9-2,1 %
Массовая доля зола	0,8	0,75	0,8%
Количество белка от сухого вещества	3,14	3,12	3,12
Содержание коллагена по методу Воловиной В.П.	0,87%	0,87%	0,92%
Величина pH	5,15	5,25	5,95
Коэффициент желатинизации	17-20%	18-20%	20-21%
Вязкость	20.02 мПа/с	20.55 мПа/с	20.75 мПа/с
Органолептические показатели:			-
- внешний вид	Полупрозрачная дисперсия	Полупрозрачная дисперсия	Полупрозрачная дисперсия

Продолжение таблицы 1.

- цвет	светло-желтый цвет	От прозрачного до белого цвета	От светло-серого до серого с включением черных точек
- консистенция	Гелеобразная субстанция	Гелеобразная субстанция	Гелеобразная субстанция
- запах	Нейтральный. Допускается слабо выраженный запах, характерный для данного вида сырья	Нейтральный. Допускается слабо выраженный запах, характерный для данного вида сырья	Нейтральный. Допускается слабо выраженный запах, характерный для данного вида сырья
- прозрачность	Полупрозрачный	Полупрозрачный	Мутно-серого оттенка
- вкус	Ненормируется		

Как видно из табличных данных, дисперсии отличались по внешнему виду и запаху, а так же конечному Ph. Можно констатировать, что для получения однородной структуры возможно применение каждого варианта обработки, но применение уксусной кислоты в концентрации 1,5% давали несколько лучшие характеристики. В дальнейших экспериментальных исследованиях использовали именно этот вариант. Обобщенная технологическая схема получения дисперсии для получения пористых материалов представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 - Технологическая схема получения гидрата коллагена.

Для обоснования направления использования коллагеновых субстанций представляет интерес оценить изменение структуры основного белка-коллагена на всех этапах технологии.

Для идентификации структуры коллагенов на этапах технологической обработки были изучены спектры поглощения в инфракрасной области (Рисунок 3).

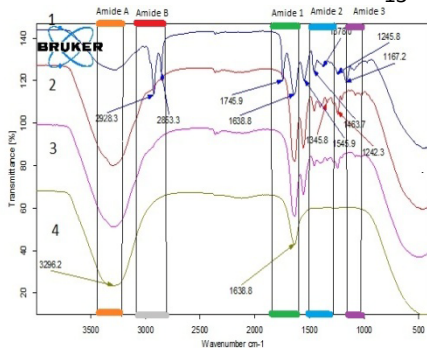


Рисунок 3 - ИК-спектроскопия получения гидрата коллагена по совершенствованной технологии.

- 1 - шкура толстолобика;
- 2 - шкура после обработки NaOH, перекись водорода;
- 3 - шкура после обработки уксусной кислотой;
- 4 – гидрат коллагена.

Полоса поглощения, характерная для амида II была очень похожа на всех стадиях обработки шкуры толстолобика. Пики возникают при 1550 см^{-1} / 1548 см^{-1} , в соответствии с вибрацией изгиба NH, связанной с растяжением CN; 1450 см^{-1} , присваивается изгиб CH₂ и 1404 см^{-1} / 1409 см^{-1} , полученные из COO-симметричного растяжения соответственно. Кроме того, полосы амида III также присутствуют при 1338 см^{-1} / 1336 см^{-1} , что соответствует NH. Изгиб, связанный с растяжением CN, и при 1240 см^{-1} / 1244 см^{-1} относительно растяжения C-O, соответственно. Коэффициент абсорбции между пиками амида III и 1450 см^{-1} был близок к (1,01), что являлось показателем сохранения тройной спиральной структуры коллагена. Эти данные согласуются с известной информацией, найденной в литературе для других гидробионтов.

В главе IV, как известно, при получении пористых материалов завершающей стадией технологического процесса является сушка. Для обоснования выбора способа сушки провели методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне измерялись с помощью экспериментальной установки, созданной на базе волоконного спектрометра USB4000-UV-VIS-ES (OceanOptics).

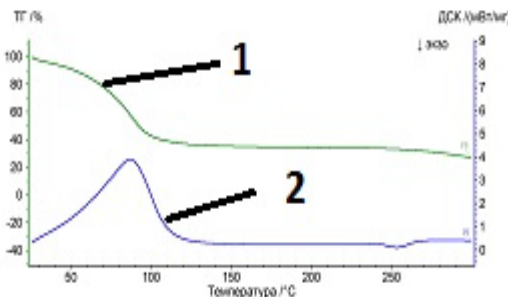


Рисунок. 4 - Потери массы образцом (кривая 1) и удельное количество теплоты, поглощенное образцом (кривая 2) в зависимости от температуры

В ходе экспериментальных исследований установлена устойчивость к

тепловым воздействиям кожи толстолобика и коллагенового продукта–дисперсии.

Зависимости удельного количества теплоты, поглощаемого исследуемым объектом при нагревании, а также массы образца от температуры приведены на рисунке 5.

Представленные данные свидетельствуют о том, что тепловой поток возрастает с повышением температуры, однако, на фоне этого возрастания имеется экзотермический пик (заштрихованная область), обусловленный перестройкой структуры образца во время нагревания. Площадь пика 1,919Дж/г, температура 42,130 С. Такой характер изменения теплового потока, по-видимому, связан с агрегацией белка в диапазоне температур 38,4 - 46,50 С. Линейный характер изменения массы образца при нагревании определяется процессом испарения воды.

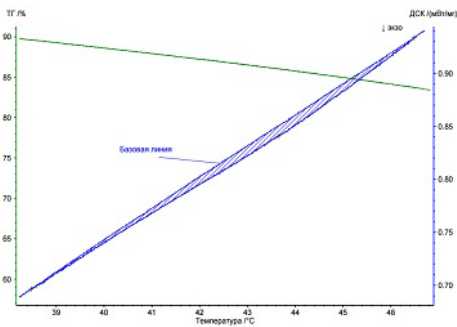


Рисунок. 5 - Зависимости массы образца (1) и удельного количества теплоты (2) от температуры

Спектры оптической плотности дисперсий коллагена при двух температурах: (комнатной и 48 градусов Цельсия) (рисунок 6), свидетельствуют об изменениях в структуре белков дисперсий при повышении температуры.

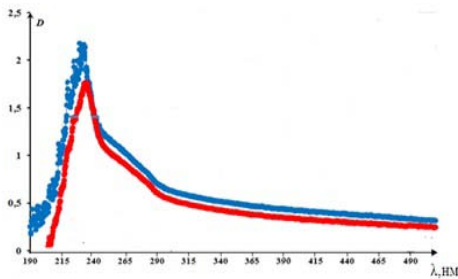


Рисунок.6 - Зависимость оптической плотности дисперсий коллагена толстолобика от длины волны света (концентрация сухих веществ 10-2 , температура 25 С° -кривая 1, 48 С° - кривая 2)

Результаты исследований оптической плотности подтверждают результаты, полученные методом ДСК - происходит агрегация коллагена при повышении температуры до 40-50 С° .

Таким образом, для сохранения структуры коллагенового белка при сушке следует использовать низкие температуры, например, лиофильную

сушку. Такой способ применен нами в эксперименте. Разработка математической модели и оптимизация процесса показали, что наилучшие результаты обеспечивают режимы сушки: гидромодуль 1:2- 1:3, толщина слоя губки в пределах 0,3-0,8 см. При этом губка отвечает требованиям по влагоемкости, пористости, прочности и безопасности.

Графические зависимости, отражающие кинетику набухаемости коллагена шкуры рыб после обработки и высушивания, представлены на рисунках ниже. (Рисунки 7-8)

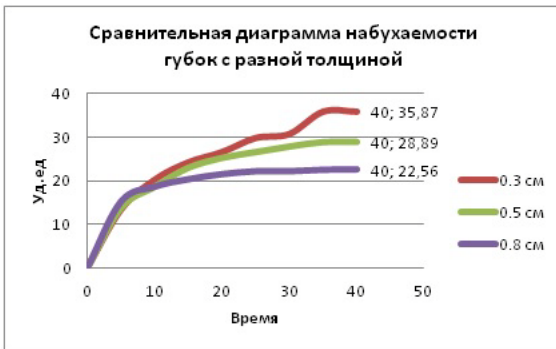


Рисунок 7 - Графическая зависимость сравнения губки с различной толщиной слоя.

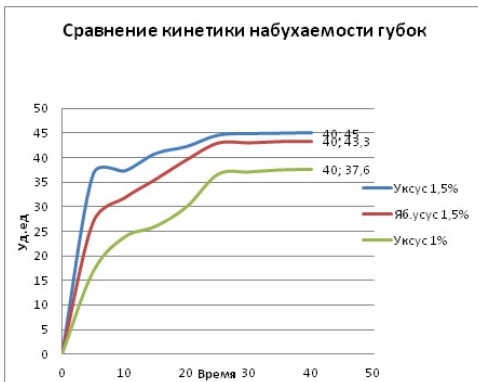


Рисунок 8 - Графическая зависимость сравнительной кинетики влагопоглощения по усовершенствованной технологии.

Исходя из показателей набухаемости, самые высокие значения отмечены при использовании уксусной кислоты с концентрацией 1,5%, чуть меньше показатель у губки на основе яблочного уксуса, без использования пероксидо-

щелочной обработки губка уступала по свойствам. Губки, полученные из гидратов коллагена с меньшей концентрацией органических кислот и с гидромодулем 1:2, отличались меньшей продолжительностью технологии. Определение общей пористости проводили по ГОСТ 24468 - 80. Как показали микроструктурные исследования, губки включают сквозные и тупиковые поры. В нашем случае для губки толщиной 0,3 см пористость

составляет $88,9 \pm 11,1\%$ от общего объема губки. Средний диаметр пор составляет от 40 до 95 мкм. При этом показатель РН водной вытяжки составил 5,3-7,1. Удельная масса коллагеновой губки составила $0,014 \pm 0,005$ г/ см³. Плотность стандартной губки составляет от 40 до 55 мг/см.

Оптимизация процесса набухания коллагена в водной среде позволила составить математическую модель получения коллагеновых материалов, при достижении наивысшего показателя набухаемости, пористости при максимальной экономии сырья и реактивов.

В V главе. Обоснование перспектив направления применения пористых коллагеносодержащих губок. Представлены результаты адсорбирующих свойств губчатых материалов из рыбного сырья, по оценке токсикологических и микробиологических показателей для обоснования направлений и способов их применения. Исходя из актуальности прикладных задач, разработанные пористые коллагеновые материалы были использованы в качестве впитывающего слоя подложек при хранении охлажденных мясных полуфабрикатов. При этом полученные губки нарезали на кусочки площадью 12×20 см. и укладывали на дно пластикового контейнера, куда укладывали полуфабрикаты согласно требованиям действующей технической документации, и подвергали хранению при температуре 4°C . При этом фиксировали набухание и микробиологические показатели (Таблица 2)

Таблица 2 – Набухаемость подложек из коллагеновой губки при хранении мясных полуфабрикатов.

Вид п/ф.	Исходный показатель набухаемости		Конечный показатель набухаемости	
	Масса подложки, Гр.	Масса п\ф. Гр.	Масса подложки, Гр.	Масса п/ф. Гр.
Филе куриное	1,99	209,17	10,48	201,42
Говядина	1,98	253,76	7,32	243,22
Говядина с косточкой	1,63	387,66	6,47	376,7

Таблица 3 – Микробиологические показатели до и после хранения мяса с использованием коллагеновых подложек.

Вид П/ф	Время, часов, хранения при +4°C								Среднее значение за 72 часа
	Послеубоя.		24		48		72		
	1 повторность КОЕ/г	2 повторность КОЕ/г	1 повторность КОЕ/г	2 повторность КОЕ/г	1 повторность КОЕ/г	2 повторность КОЕ/г	1 повторность КОЕ/г	2 повторность КОЕ/г	
Филе куриное	14	13	15	19	22	24	33	38	35,5
Говядина	11	15	14	17	25	27	31	40	35,5
Говядина с костью	16	12	16	21	23	26	34	43	35,8

В ходе экспериментальных исследований в процессе хранения определяли суммарные ароматы исходных подложек и после хранения. Показаны значительные изменения в площади фигур откликов, что доказывает дезодорирующие свойства коллагеновых губок. Новые коллагеновые пористые материалы апробированы в качестве материала, впитывающие влажные выделения человека с эффектом дезодорации. В ходе экспериментальных исследований были изготовлены стельки для обуви, в которых человек пробыл более 12 часов. По истечении времени эксперимента стельки взвешивали и устанавливали ароматические вещества по сравнению с исходными. Доказаны эффекты, позволяющие положительно оценить перспективы использования в качестве впитывающих и дезодорирующих слоев в средствах личной гигиены.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Проведена гистоморфологическая оценка топографических участков рыбных шкур толстолобика, выявлены особенности локации коллагеновых белков, обосновывающие необходимость контурирования сырья для переработки с получением пористых материалов.
2. Исследовано влияние различных органических кислот, таких как уксусная, молочная, лимонная, янтарная. Установлено, что для разволокнения коллагеновых фибрилл возможно использование каждой из них. Выявлена высокая степень набухаемости шкур в уксусной кислоте, при обработке контурированного сырья.
3. Концентрации 1-1,5% уксусной кислоты позволяют получать дисперсию с влажностью 96,3%, содержанием белка 3,12%, в том числе, коллагенов 87% и водородным показателем 5,8.

4. Методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлен температурный предел денатурации рыбных коллагенов 43.13°C . Обоснован выбор низкотемпературной сушки методом лиофилизации для достижения равномерной пористой структуры.
5. Установлено, что на характеристики высушенных коллагеновых материалов влияет толщина слоя коллагеновой дисперсии, предназначенной для получения материалов с равномерным распределением пор. Толщина 3-8 мм формирует материал требуемых характеристик.
6. Реализация усовершенствованной технологии коллагеновой дисперсии и оптимизации процесса сушки позволяет получать губки с максимальной влагоемкостью 45 уд.ед. воды на 1 уд.ед массы губки.
7. Микроструктурные исследования пористых материалов (губок) позволили оценить равномерность и формы пор, сквозных и тупиковых пор. Для коллагеновой губки толщиной 0,3см пористость составляет $88,9 \pm 11,1\%$ от общего объема губки. Средний диаметр пор составляет от 40 до 95 мкм. При этом показатель РН водной вытяжки составил 5,3-7,1. Удельная масса коллагеновой губки составила $0,014 \pm 0,005$ г/см³. Плотность стандартной губки составляет от 40 до 55 мг/см. Суммарный отклик ароматических профилей в сенсорных опытах доказывает, что коллагеновые материалы обладают высокими показателями сорбции и дезодорации.
8. Проведены исследования перспектив использования коллагеновых подложек под полуфабрикаты. В виду того, что подложка впитывает выделяемую влагу из мяса и абсорбирует внутри губчатого материала все соки и запахи, выделяемые влагой. Микроорганизмы замедляют свое деление на поверхности мяса в виду низкой влажности на поверхности полуфабриката. Срок хранения увеличивается на 48 часов. При этом, общая обсемененность полуфабрикатов не превышает 40 КОЕ. Оценены перспективы применения коллагеновых материалов в качестве средств личной гигиены в виде стелек для обуви, эффективность доказана высокими показателями сорбции летучих выделений человеческого организма методом электронного носа. Разработаны технические условия (пористые материалы на основе коллагеновой субстанции ТУ 031212135-001-02068108-2020) и доказана экономическая эффективность (экономико-технический

расчет эффективности производства пористых влагоемких материалов для завода мощностью годового объема производства 1300 тон.34820.715 р за 1 тонну коллагенового материала).

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Антипова Л.В., Способ обработки коллагена пресноводных рыб для получения материала с высокой влагопоглощающей способностью [Текст] / Антипова Л.В., Титов С.А., Сухов И.В.// «Известия вузов. Пищевая технология» –2019 № 1 (367), с. 57—60. (0,33 п.л.; лично соискателем - 0,3 п.л.).

2. Антипова Л.В., Получение, идентификация и сравнительный анализ рыбных коллагенов с аналогами животного происхождения [Текст] / Антипова Л.В., Сторублевцев С.А., Болгова С.Б., Сухов И.В.// «Фундаментальные исследования» – 2015. № 8-1. С. 9-13. (0,43 п.л.; лично соискателем - 0,3 п.л.).

3. Антипова Л.В., Влияние условий обработки шкур толстолобика на структуру коллагена [Текст] /Антипова Л.В., Сухов И.В., Котов И.И.// Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2019. Т. 81. № 4 (82). С. 53-57. (0,43 п.л.; лично соискателем - 0,3 п.л.).

Статья в базе Scopus

3. Антипова Л.В., Изучение использования модифицированного коллагена пресноводных рыб как материала для средств личной гигиены [Текст] / Антипова Л.В., Титов С.А., Пискова М.А., Сухов И.В. // «Гигиена и санитария» – 2018. Том 97 № 8 с 714-720. (0,43 п.л.; лично соискателем - 0,3 п.л.)

Статьи и материалы конференций

4. Антипова Л.В., В сборнике: Разработка новых влагопоглощающих материалов из коллагена пресноводных рыб. [Текст] / Антипова Л.В., Сухов И.В. // Материалы LVII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2018 год в 3 частях. – 2019. с. 59-60. (0,93 п.л.; лично соискателем - 0,5 п.л.).

5. Антипова Л.В., Перспективы применения влагоемких материалов из шкур пресноводных рыб для спортивной экипировки. [Текст] / Антипова Л.В., Сухов И.В. Тычинин Н.В.// В сборнике: Материалы LVII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ– 2018 год в 3 частях. Под редакцией О.С. Корнеевой. – 2019. С. 41 (0,33 п.л.; лично соискателем - 0,3 п.л.).

6. Антипова Л.В., Переработка шкур пресноводных рыб в получении новых материалов с повышенной влагоемкостью [Текст] / Антипова Л.В., Титов С.А., Сухов И.В. // V Международная научно-техническая конференция: «Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение» – 2018 г. с 507-508(0,33 п.л.; лично соискателем - 0,3 п.л.).

7. Антипова Л.В., Перспективы получения влагоемких материалов из шкур пресноводных рыб. [Текст] / Антипова Л.В., Сухов И.В. // По материалам V Международной научно-практической конференции, посвященной 15-летию кафедры технологии хранения и переработки животноводческой продукции Кубанского ГАУ – 2019 г. с.113-116(0,2 п.л.; лично соискателем - 0,5 п.л.).

8. Антипова Л.В., Применение коллагеновых субстанций в отраслях экономики. [Текст] / Антипова Л.В., Сухов И.В., Сторублевцев С.А., Болгова С.Б. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. № 10-4. с. 601-604. (0,73 п.л.; лично соискателем - 0,3 п.л.).

Изобретения

1. Патент РФ № 2 704 248 RU, МПК C1 A61K 35/60 (2006.01) A61K 31/00 (2006.01) B01D 11/02 (2006.01) Способ получения пористого коллагенового материала [Текст] / Антипова Л.В., Сторублевцев С.А., Пискова М.А. Сухов И.В.// Заявитель и патентообладатель, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий"(ФГБОУ ВО "ВГУИТ") (RU), № 2018134562; заявл.02.10.2018; Опубликовано: 25.10.2019 Бюл. № 30 – 6с

Автор выражает особую благодарность д.т.н., профессору Антиповой Людмиле Васильевне и д.б.н., профессору Слободяник Валентине Сергеевне, д.т.н., профессору Титову Сергею Александровичу за консультации по отдельным разделам при подготовке диссертации.

Подписано в печать _____ 2020 г.

Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № _____

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Адрес университета и отдела полиграфии ФГБОУ ВО «ВГУИТ»:
394036, Воронеж, пр. Революции, 19