

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 675

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_10_134

Г. Р. Рахматуллина, Е. А. Панкова, Д. К. Низамова,
В. П. Тихонова, Л. В. Чапаева, Р. Р. Шагивалиева, Г. И. Гарипова

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ ШКУРОК КУРИЦ

Ключевые слова: шкурка курицы, ферменты, предел прочности, удлинение, структура, обезжиривание.

Существуют различные способы обезжиривания шкурок. При этом широкое распространение имеет эмульсионное обезжиривание с применением, как правило, поверхностно-активных веществ. Специфика строения шкурок курицы, а именно, наличие капсулированного жира из соединительной ткани ограничивает доступ поверхностно-активных веществ к жировому слою делая эмульсионный метод обезжиривания малоэффективным. В результате оставшийся природный жир затрудняет диффузию последующих рабочих растворов в структуру натурального материала. В работе проведен анализ ферментативной отмоки шкурок куриц с применением ферментных препаратов различной природы. Установлено увеличение проницаемости дермы, характеризующееся уменьшением показателя температуры сваривания после процесса отмоки, в результате ослабления взаимодействия между структурными элементами коллагена, при использовании ферментного препарата Протосубтилин Г3х. Еще одной принципиальной особенностью обработки шкурок куриц является то, что операция мездрение наиболее эффективно после процесса пикелевания: кислота при пикелевании способствует расщеплению пучков волокон на более тонкие элементы, за счет разрушения водородных связей между соседними цепями коллагена, что приводит к облегчению перемещения волокон друг относительно друга. Эффективное удаление природного жира приводит к качественному проведению процесса дубления и как следствие к получению кожи с пределом прочности при растяжении 7 МПа и относительным удлинением 58%. Кожа из шкурок куриц с использованием в процессе отмоки Протосубтилина Г3х по прочности соответствует ГОСТ 15091-80 Кожа галантерейная, однако относительное удлинение превышает нормируемое значение. Скорей всего, это связано со специфической складчатой структурой коллагена.

Г. Р. Rakhmatullina, Е. А. Pankova, D. K. Nizamova,
V. P. Tikhonova, L. V. Chapaeva, R. R. Shagivalieva, G. I. Garipova

FERMENTATIVE DEFATTING OF CHICKEN SKINS

Keywords: chicken skin, enzymes, tensile strength, elongation, structure, defatting.

There are various methods of degreasing skins. Emulsion degreasing, usually using surfactants, is widely used. The specific structure of chicken skins, namely the presence of encapsulated fat from connective tissue, limits the access of surfactants to the fat layer, making the emulsion degreasing method ineffective. As a result, the remaining natural fat hinders the diffusion of subsequent working solutions into the structure of the natural material. The work analyzes the enzymatic soaking of chicken skins using enzyme preparations of various types. An increase in the permeability of the dermis was established, characterized by a decrease in the boiling point after the soaking process, as a result of weakening the interaction between the structural elements of collagen when using the enzyme preparation Protosubtilin G3x. Another fundamental feature of chicken skin processing is that the liming operation is most effective after the pickling process: the acid during pickling promotes the splitting of fiber bundles into thinner elements by breaking the hydrogen bonds between adjacent collagen chains, which facilitates the movement of fibers relative to each other. Effective removal of natural fat leads to high-quality tanning and, as a result, to leather with a tensile strength of 7 MPa and a relative elongation of 58%. Leather made from chicken skins using Protosubtilin G3x in the soaking process meets the strength requirements of GOST 15091-80 for haberdashery leather, but the relative elongation exceeds the standard value. This is most likely due to the specific folded structure of collagen.

Введение

Шкурки куриц содержат значительное количество жира, кроме того, жир находится в капсулированном виде [1]. Наличие капсулы из соединительной ткани ограничивает доступ поверхностно-активных веществ (ПАВ) к жировой ткани делая эмульсионный метод обезжиривания малоэффективным. В свою очередь наличие жира на поверхности шкурки затрудняет диффузию рабочих растворов вглубь дермы.

Существует множество работ, показывающих эффективное применение метода обезжиривания с использованием ферментов. Для кожевенного производства пригодны ферменты, которые катализируют разрушение белков, т.е. обладают

протеолитической способностью. В работе [2] предложена технология обезвоживания кожевенного сырья с использованием иммобилизованных ферментных препаратов, позволяющая сократить цикл отмочно-зольных процессов на 10-15 часов и исключить процессмягчения при производстве кож для верха обуви из шкур крупного рогатого скота.

Улучшается экологическая обстановка кожевенного производства за счет использования ферментов, позволяющих сохранить неповрежденный волос, пригодный для дальнейшей промышленной переработки, т.к. значительно сокращается объем сточных вод и снижается в них содержание загрязняющих веществ [3].

Применение ферментных препаратов также позволяет упростить существующую в настоящее время схему производства кож из шкур рыб (угря), уменьшить загрязненность сточных вод, получить кожу высокого качества с сохранением специфического рисунка лицевой поверхности, а также интенсифицировать производственные процессы путем исключения некоторых механических операций, что приводит к снижению трудоемкости технологии в целом [4].

Исследовано влияние ферментных препаратов класса гликозидаз на степень обезжикивания кожевенного полуфабриката из шкур толстолобика, сазана, щуки и разработан способ поэтапного обезжикивания рыбных шкур с применением фермента [5].

Показана эффективность при получении дубленного кожевенного полуфабриката ферментных препаратов протеолитического и липополитического действия (коллагеназа, протосубтилин Г3х, липаза), которые способствуют удалению балластных компонентов, сокращению продолжительности технологического процесса, а также приданию кожевенному полуфабрикату из шкур прудовых рыб необходимых высоких прочностных и эксплуатационных свойств [6].

Анализ вышеприведенных литературных источников показал перспективность ферментативного обезжикивания. В отличие от традиционно применяемых реагентов (ПАВ, органические растворители и т.д.) ферменты являются 100% расщепляемыми веществами высокоселективного действия и, как правило, способствуют сокращению продолжительности технологического цикла производства кож, за счет исключения ряда процессов, в следствии чего снижаются объемы сточных вод и улучшается экология окружающей среды.

Объекты и методы исследования

В работе в качестве объектов исследования рассматриваются шкурки курицы. Интерес к данному исследованию связан с тем, что в нашей стране птицу разводят практически повсеместно, поэтому птицеводство в России, считают одной из ведущих животноводческих отраслей с перспективой развития в будущем, что обеспечивает стабильно большие объемы отходов, таких как шкурки, перья и т.д. Исследование структурных особенностей коллагенсодержащих материалов с различной степенью зрелости показало, что при разработке технологии выделки коллагенсодержащего материала (шкурок куриц), вследствие перевода его из нативного состояния в измененное, необходимо усилить внимание на удалении избыточного количества жира в подготовительных процессах и режимах обработки (расход химических материалов, продолжительность воздействия) [7].

Исследование направлено на разработку ферментативного, экологически чистого способа удаления капсулированного жира со шкурок куриц. В работе использовались следующие методики.

Температуру сваривания шкурок куриц определяли по ГОСТ 938.25-73 [8].

Для изучения общей структуры тканей и выявление жира, коллагена в шкурках куриц использовали гистологические и гистохимические методы. Для проб подготовки использовали техники парафиновых и замороженных срезов и 2 методики окраски: гематоксилином и эозином и Суданом III. Для оценки результатов использовали медико-биологический прямой с цифровой камерой Nikon Eclipse Ci-S. Также для вышеприведенных методов использовали в качестве вспомогательного оборудования: автоматический гистологический процессор Tissue-Tek VIP Jr, ротационный микротом Accu-Cut SRM 200, микротом криостат Tissue-Tek Cryo3 (производство Sakura Seiki Co, Ltd. (Япония), Sakura Finetek (США), станция заливки ESD-2800 (производство ООО «МедТехникаПойнт», Россия).

Содержание несвязанных жировых веществ в коже определяли в соответствии с ГОСТ 938.5 [9].

Механические характеристики кожи из шкур куриц определяли с помощью универсальной испытательной машины Schimadzu AGS-5000 N [10].

Микрофотографии срезов кожи из шкур куриц получали с помощью 3D-сканирующего лазерного микроскопа LEXT OLS 4100 (OLYMPUS) [11].

Толщину кожи измеряли с помощью толщиномера с подвижной площадкой [12].

Экспериментальная часть

Обработка сырья начинается с его промывки с целью удаления грязи, крови, жира и частично консервирующих веществ. Далее следует процесс отмоки, целью которого является обводнение дермы (до 65%), удаление растворимых белков (альбуминов, глобулинов и т.д.), консервирующих веществ и т.д [13]. Как правило, рабочий раствор для отмоки содержит: ПАВ, антисептики и обострители.

С целью исследования влияния ферментов на эффективность процесса отмоки шкурок курицы использовались ферментные препараты с различной активностью [14]:

1) липаза - фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз сложноэфирных связей в триглицеридах с образованием жирной кислоты и глицерина;

2) коллагеназа – протеолитический фермент, получаемый из бактериальной культуры Clostridium histolyticum;

3) комплексный ферментный препарат «Протосубтилин Г3х» обладающий протеолитической, эстеразной, амилазной и эластазной активностью [15].

Для исследования влияния данных ферментных препаратов на эффективность процесса отмоки шкурок курицы, процессы с указанными компонентами проводили параллельно (табл. 1) при температуре 35 – 38⁰С, в течение 30 минут, ЖК=2.

Применение ферментов в процессе отмоки обеспечивает проницаемость подкожно-жирового слоя и самой дермы за счет частичного гидролиза межволоконного вещества. Увеличение проницаемости дермы сопровождается

уменьшением взаимодействия между структурными элементами коллагена, характеризуемое показателем температуры сваривания. Поэтому у шкурок курицы измеряли данный показатель до и после проведения отмоки (рис. 1).

Таблица 1 – Состав рабочего раствора для проведения отмоки шкурок курицы (ПАВ «Ника» - 5 г/дм³)

Table 1 – Composition of the working solution for soaking chicken skins (Nika surfactant – 5 g/dm³)

Состав рабочего раствора	Ферментные препараты - 0,5%			Бикарбонат натрия – 1%
	липаза	коллагеназа	протосубтилин ГЗх	
Вариант 1	+			
Вариант 2		+		
Вариант 3			+	
Вариант 4				+

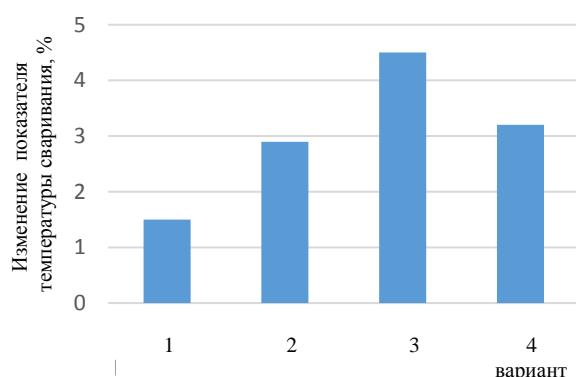


Рис. 1 – Изменение показателя температуры сваривания в течении процесса отмоки

Fig. 1 – Change in the welding temperature index during the soaking process

Из рисунка 1 видно, что наилучшие результаты демонстрирует третий вариант с применением фермента протосубтилин ГЗх, при этом показатель температуры сваривания снижается максимально (на 4,5%), что свидетельствует об эффективном разделении структуры дермы шкурок куриц.

Еще одной принципиальной особенностью обработки шкурок куриц является то, что операция мездрение наиболее эффективно после процесса пикелевания. Кислота при пикелевании способствует расщеплению пучков волокон на более тонкие элементы, за счет разрушения водородных связей между соседними цепями коллагена, что приводит к облегчению перемещения волокон друг относительно друга. Гистологические исследования шкурки бройлерной курицы в сырье и после последовательной обработки (ферментативная отмока, пикелевание и мездрение) представлены на рис.2.

Из рисунка 2 видно, что после ферментативной отмоки и пикелевания при операции мездрения

удаляется полностью подкожно-жировой слой. Подтверждением качественного удаления капсулированного жира являются содержание жира в сырье после мездрения, который составляет не более 1,77%.

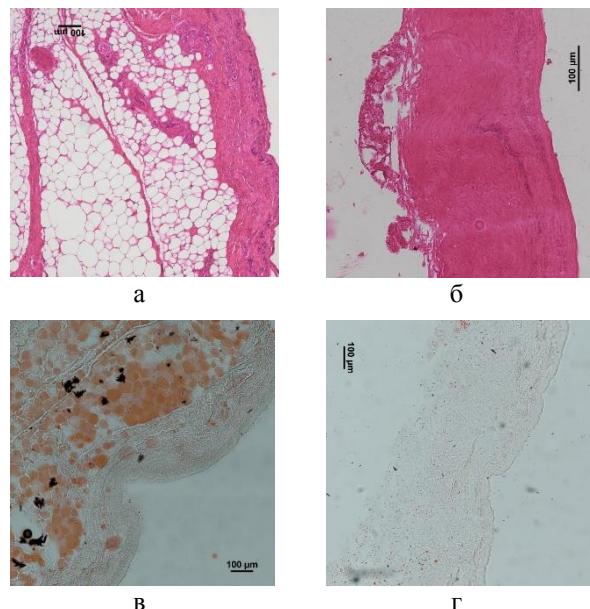


Рис. 2 – Гистологические снимки шкурки курицы (а, б - окраска гематоксилином и эозином; в, г – окраска Суданом III): а, в – сырье; б, г – после мездрения

Fig. 2 – Histological images of chicken skin (a, b – stained with hematoxylin and eosin; c, d – stained with Sudan III): a, c – raw material; b, d – after tanning

Таким образом, обработка ферментами, способствующая комплексному воздействию на основные компоненты межволоконного вещества и подкожной клетчатки, в т.ч. обезжиривание и гидролиз эластиновых волокон, и дальнейшее кислотно-солевое воздействие позволяет эффективно удалить подкожный слой вместе с капсулированным жиром.

Основным процессом при производстве кожи, в котором происходит необратимая фиксация полученной в подготовительных процессах и операциях структуры, является дубление. Процесс дубления проводили растительным дубителем квебрахо с концентрацией 8% от массы сырья с предварительным хромированием в течение 2 часов и расходе хрома 0,5% масс. в пересчете на оксид хрома.

Критерием оценки качества кож из шкурок куриц в зависимости от материалов, применяемых в процессе отмоки (таблица 1) служили физико-механические свойства кожи. Результаты измерения физико-механических показателей образцов кожи из шкур куриц представлены на рисунках 3 и 4.

Анализ результатов измерения физико-механических свойств образцов кожи из шкурок курицы показал, что образец, полученный по варианту 3, т.е. с использованием ферментного

препарата протосубтилин Г3х, соответствует по прочности ГОСТ 15091-80 «Кожа галантерейная», однако удлинение превышает требования стандарта.

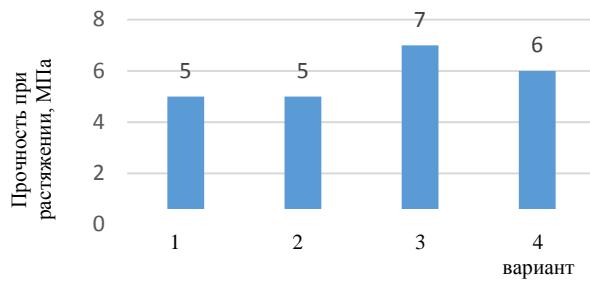


Рис. 3 – Прочность образцов кожи из шкурок курицы (комбинированный метод дубления)

Fig. 3 – Strength of chicken skin samples (combined tanning method)

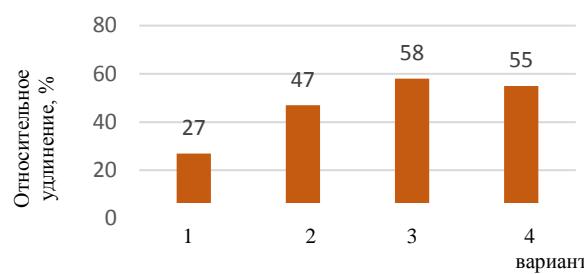


Рис. 4 – Относительное удлинения образцов кожи из шкурок курицы (комбинированный метод дубления)

Fig. 4 – Relative elongation of chicken skin samples (combined tanning method)

Для понимания чем вызваны подобные изменения свойств материала сделаны микроснимки срезов образцов кожи из шкурок курицы, выработанных по различным вариантам (рис. 5).

Анализ срезов микрофотографий кожи из шкурок куриц позволяет заключить, что равномерную структуру по всей толщине имеет кожа, полученная с использованием ферментного препарата протосубтилина Г3х, кроме того, у нее наблюдается наибольшая толщина. Инструментальные измерения толщины образцов кожи также показали, что наибольшей толщиной (0,73 мм) обладают образцы кожи, полученные по третьему варианту (таблица 2). Данная кожа относится к тонким, так как все образцы находятся в диапазоне от 0,4 до 0,9 мм (ГОСТ 15091-80 Кожа галантерейная).

На основании вышеизложенного можно заключить, что комплексный ферментный препарат протосубтилин Г3х продемонстрировал наибольшую эффективность по сравнению с липазой, коллагеназой и содой. Данный препарат обладает протеолитической, эстеразной, амилазной и эластазной активностью, что обеспечило его высокую эффективность.

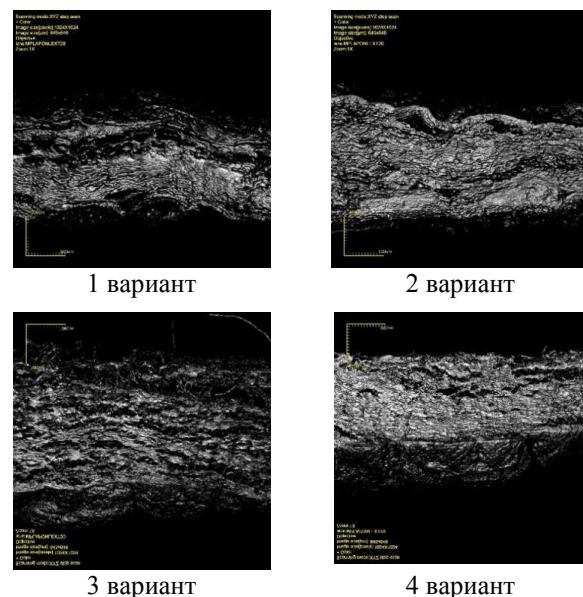


Рис. 5 – Микрофотографии срезов образцов кожи из шкурок курицы, выработанных по различным вариантам (увеличение в 20 раз)

Fig. 5 – Micrographs of skin samples from chicken skins processed using different methods (magnification 20x)

Таблица 2 – Толщина образцов кожи из шкурок куриц

Table 2 – Thickness of chicken skin samples

Вариант обработки	Толщина образца кожи из шкурок курицы, мм
1	0,47
2	0,55
3	0,73
4	0,57

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования показали эффективность ферментативной отмоки для шкурок куриц. Выявлено увеличение проницаемости дермы, характеризующееся уменьшением показателя температуры сваривания в результате ослабления взаимодействия между структурными элементами коллагена.

Эффективное удаление природного жира приводит к качественному проведению процесса дубления и, как следствие, к получению кожи со следующими показателями: предел прочности при растяжении 7 МПа, относительное удлинение 58%. Кожа из шкурок куриц по прочности соответствует ГОСТ 15091-80 Кожа галантерейная, однако относительное удлинение превышает нормируемое значение, скорей всего, повышенное значение удлинения связано со специфической складчатой структурой коллагена и уменьшение данного показателя возможно при варировании метода дубления, а именно применение хромового дубления.

Литература

1. М. Н. Веревкина, М. В. Кравченко *Иновационные научные исследования: теория, методология, практика наука и Просвещение*, Пенза, 247-250 (2019).
2. Е.В. Потушинская Дисс. канд. тех. наук, МГУДТ, Москва, 2012. 176 с.
3. Е. В. Потушинская, *Наука. Технологии. Инновации : материалы докл. Всерос. научн. конф. НГТУ*, 151-152 (2003)
4. О. В. Дормидонтова. Дисс.канд.тех.наук, Москва, 2000. 209 с.
5. Л.В. Антипова, О.П. Дворянинова, Л.П. Чудинова, И. Л. Толпигина Известия ВУЗов. Пищевая технология. 5-6. (2009)
6. Л.В. Антипова, О.П. Дворянинова, Л.П. Чудинова. Современные научноемкие технологии. 11. 37-38. (2009)
7. Г. Р. Раҳматуллина, Е. А. Панкова, В. П. Тихонова, Вестник Технологического университета. 27, 12, 170-174. (2024) – DOI 10.5542/1998-7072_2024_27_12_170.
8. ГОСТ 938.25-73. Кожа. Метод определения температуры сваривания, Издательство стандартов Москва, 2003. 5 с.
9. ГОСТ 938.5-68 Кожа. Метод определения содержания веществ, экстрагируемых органическими растворителями, Издательство стандартов Москва, 2003. 5 с.
10. ГОСТ 938.11-69. Кожа. Метод испытаний на растяжение, Изд-во стандартов Москва, 1969. 11 с.
11. Микроскоп конфокальный лазерный LEXT OLS 4100 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://all-pribors.ru/opisanie/64204-16-lext-ols-4100-73644>
12. ГОСТ 938.15-70 Кожа. Метод определения толщины образцов и толщины кож в стандартной точке, Издательство стандартов, Москва, 1973. 7 с.
13. И.П. Страхов Химия и технология кожи и меха, Легпромбытиздан, Москва, 1985. 496 с.
14. В.А. Сысоев Ферменты в технологиях кожи и меха ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, 2020. 144 с.
15. Пат. РФ 2809564 (2023)

References

1. M. N. Verevkina, M. V. Kravchenko Innovative scientific research: theory, methodology, practice, science and education", Penza, 247-250 (2019)
2. E. V. Potushinskaya Diss. Cand. of Technical Sciences, MSUDT, Moscow, 2012. 176 p.
3. E. V. Potushinskaya, Science. Technolopsh. Innovations: materials of reports. All-Russian scientific conf. NSTU, 151-152 (2003)
4. O. V. Dormidontova. Diss. Cand. of Technical Sciences, Moscow, 2000. 209 p.
5. L. V. Antipova, O. P. Dvoryaninova, L. P. Chudinova, I. L. Tolpygina News of Higher Education Institutions. Food Technology. 5-6. (2009)
6. L. V. Antipova, O. P. Dvoryaninova, L. P. Chudinova. Modern science-intensive technologies. 11. 37-38. (2009)
7. G. R. Rakhatullina, E. A. Pankova, V. P. Tikhonova, Bulletin of the Technological University. 27, 12, 170-174. (2024) – DOI 10.5542/1998-7072_2024_27_12_170.
8. GOST 938.25-73. Leather. Method for determining the welding temperature. M: Publishing house of standards Moscow, 2003. 5 p.
9. GOST 938.5-68 Leather. Method for determining the content of substances extractable by organic solvents. Moscow: Publishing House of Standards, 2003. 5 p.
10. GOST 938.11-69. Leather. Tensile testing method, Moscow: Publishing House of Standards, Moscow, 1969. 11 p.
11. LEXT OLS 4100 confocal laser microscope [Electronic resource]. – Access mode: URL: <https://all-pribors.ru/opisanie/64204-16-lext-ols-4100-73644>
12. GOST 938.15-70 Leather. Method for determining the thickness of samples and the thickness of leather at a standard point Moscow: Publishing House of Standards, Moscow, 1973. 7 p.
13. I.P. Strakhov. Chemistry and technology of leather and fur, Legprombytizdat, Moscow, 1985. 496 p.
14. V.A. Sysoev Enzymes in leather and fur technologies FGBOU VO "KNITU", Kazan, 2020. 144 p.
15. Patent. RF 2809564 (2023)

© Г. Р. Раҳматуллина – д-р тех. наук, доцент, заведующий кафедрой Плазмохимические технологии наноматериалов и покрытий (ПТНиП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, Gulnaz-f@yandex.ru; Е. А. Панкова – д-р тех. наук, профессор кафедры ПТНиП, КНИТУ, pankovaja@mail.ru; Д. К. Низамова – канд. техн. наук, доцент кафедры ПТНиП, КНИТУ, bog208@mail.ru; Л. В. Чапаева – аспирант кафедры ПТНиП, КНИТУ, Iu-81@yandex.ru; Р. Р. Шагивалиева – канд. техн. наук, доцент кафедры ПТНиП, КНИТУ, shagivalieva@kstu.ru; Г. И. Гарипова – канд. техн. наук, доцент кафедры Конструирования одежды и обуви, КНИТУ, fusion478@mail.ru.

© G. R. Rakhatullina – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Head of the Department of Plasma Chemical Technologies for Nanomaterials and Coatings (PCTNC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, Gulnaz-f@yandex.ru; Е. А. Панкова – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the PCTNC department, KNRTU, pankovaja@mail.ru; Д. К. Низамова – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the PCTNC department, KNRTU, nizamova.darya.93@mail.ru; В. П. Тихонова – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the PCTNC department, KNRTU, bog208@mail.ru; Л. В. Чапаева – PhD-student of the PCTNC department, KNRTU, Iu-81@yandex.ru; Р. Р. Шагивалиева – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the PCTNC department, KNRTU, shagivalieva@kstu.ru; Г. И. Гарипова – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Clothing and Footwear Design, KNRTU, fusion478@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.09.25.

Дата принятия рукописи в печать – 10.10.25.