

Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science <https://kostumologiya.ru>

2024, Том 9, № 3 / 2024, Vol. 9, Iss. 3 <https://kostumologiya.ru/issue-3-2024.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/02TLKL324.pdf>

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности (технические науки)

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Машкин, М. Н. Взаимодействие обрабатывающих реагентов подготовительных операций кожевенного производства с коллагеном: исследование структуры и возрастных особенности строения коллагена / М. Н. Машкин // Костюмология. — 2024. — Т. 9. — № 3. — URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/02TLKL324.pdf>

**For citation:**

Mashkin M.N. Interaction of processing reagents of preparatory operations of tannery production with collagen: study of structure and age-related features of collagen structure. *Journal of Clothing Science*. 2024;9(3): 02TLKL324. Available at: <https://kostumologiya.ru/PDF/02TLKL324.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 675.023.324; 543.429.23; 577.112.5; 541.68

**Машкин Михаил Николаевич**

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия  
Доцент

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: [mnmashkin@yandex.ru](mailto:mnmashkin@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6734-4292>

РИНЦ: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=112638](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638)

**Взаимодействие обрабатывающих реагентов  
подготовительных операций кожевенного производства  
с коллагеном: исследование структуры и возрастных  
особенности строения коллагена**

**Аннотация.** Методом ядерного магнитного резонанса на атомах водорода исследованы структура и возрастные особенности строения коллагена при взаимодействии обрабатывающих реагентов операции зольения подготовительного процесса выделки кожи с коллагеном образцов ахиллова сухожилия крупного рогатого скота. Для определения анизотропного движения полимерных цепей коллагена как с учётом возрастных особенностей, так и с учётом обработки в процессе зольения, проведено исследование подвижности функциональных групп коллагена образцов, обработанных зольными растворами, для различных ориентаций с углами: 0°, 54° 44' и 90°, — между направлением внешнего магнитного поля и направлением коллагеновых волокон. Для исследования динамики состава различных форм коллагена в процессе старения определяли разностный спектр ядерного магнитного резонанса на атомах водорода, как разность спектральной функции ядерного магнитного резонанса на атомах водорода поглощения образцов одного из возрастных периодов и спектральной функции ядерного магнитного резонанса поглощения базового образца. Проведённое исследование методом ядерного магнитного резонанса структуры коллагена при взаимодействии образцов ахиллова сухожилия крупного рогатого с реагентами обрабатывающих растворов операции зольения подготовительного процесса выделки кожи позволяет сделать выводы: возрастные изменения на интервале от 0,7 до 8 лет не оказывают существенного влияния на структуру коллагена бычьего ахиллова сухожилия; использование разностного спектра ядерного магнитного резонанса на атомах водорода позволяет получить количественную оценку коллагена III в образцах ахиллова сухожилия крупного рогатого скота.

**Ключевые слова:** коллаген; бычье ахиллово сухожилие; дерма; золение; ядерный магнитный резонанс; полипептидная цепь коллагена; спектр широких линий; движение полимерных цепей

## Введение

Проведено исследование структуры коллагена и возрастных особенностей коллагена в процессе золения методом ЯМР  $^1\text{H}$ , с учётом того, что работы, связанные с исследованием структуры коллагена крупного рогатого скота методом ЯМР  $^1\text{H}$ , за последние годы, практически отсутствуют. Введение азотсодержащих водорастворимых полимеров (далее, препарат К-4) на стадии подготовительных процессов кожевенного производства приводит к взаимодействию этих полимеров с реагентами обрабатываемых растворов и непосредственному воздействию их на кожевенное сырьё. Кроме того, продукты взаимодействия полимеров с реагентами обрабатываемых растворов должны оказывать комплексное воздействие не кожевенное сырьё на молекулярном и макроструктурном уровнях. С целью изучения указанных взаимодействий проводились исследования структурных изменений коллагена на образцах ахиллова сухожилия крупного рогатого скота (ВАТ), Bovine Achilles Tendon, и образцах кожевенного сырья. Использование образцов от животных с различным возрастом потребовало изучения возрастных особенностей строения коллагена с учётом обработки в подготовительных процессах кожевенного производства.

## 1. Структура и возрастные особенности строения коллагена

Использование в кожевенной промышленности сырья развесом выше 20 кг требует учёта возрастных особенностей строения структуры дермы при определении оптимальных технологических режимов его обработки [1; 2].

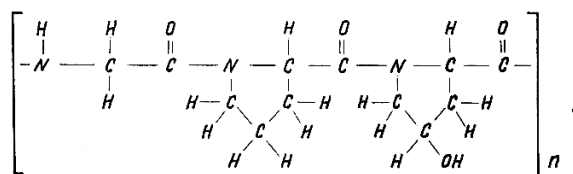
Известно, что с возрастом меняется количество поперечных сшивок, а также состав коллагена животных [3; 4]. Данные по количеству поперечных сшивок коллагена в зависимости от возраста противоречивы, что, по-видимому, может быть связано с влиянием других факторов, помимо возраста. Изменение состава коллагена указывает на существенную зависимость различных форм коллагена от возраста [4].

### 1.1 Подвижность функциональных групп коллагена в процессе золения

Количество поперечных сшивок коллагена определяет анизотропию движения полимерных цепей коллагена. Для определения анизотропного движения полимерных цепей коллагена как с учётом возрастных особенностей, так и с учётом обработки в процессе золения, был использован метод ЯМР  $^1\text{H}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  коллагена представляет собой широкую линию порядка 10 Гс, представленную протонами белка, и узкую линию, ответственную за протоны воды [5].

Предполагается, что анизотропия тепловых движений полимерных цепей будет определять ширину спектра ЯМР  $^1\text{H}$  в зависимости от угла поворота образца коллагена в магнитном поле. Поскольку ограничение движения боковых цепей коллагена определяется поперечными сшивками, изучение анизотропного движения несёт информацию о факторах, ограничивающих движение.

Наиболее часто повторяющимися элементами полипептидной цепи коллагена являются: глициновые, пролиновые и оксипролиновые остатки [6]. Исходя из этого, фрагмент полипептидной цепи можно представить в следующем виде:

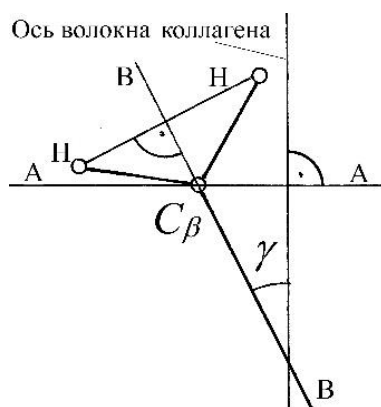


### Исследование методом ЯМР $^1\text{H}$ подвижности функциональных групп коллагена

В состав указанного звена входят: шесть групп  $> \text{CH}_2$ , три группы  $\rightarrow \text{CH}$  и по одной  $> \text{NH}$  и  $-\text{OH}$  группе. Все функциональные группы, кроме  $> \text{CH}_2$ , не могут давать, в силу стереометрической изолированности протонов, широкого сигнала ЯМР  $^1\text{H}$ . Поэтому, очевидно, что наблюдаемая широкая линия спектра в основном обусловлена  $> \text{CH}_2$  группами глицина, пролина и оксипролина. Межпротонное расстояние в  $> \text{CH}_2$  группах составляет  $1,78 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>. Отсюда, дипольное взаимодействие протонов приводит к дублету с расщеплением:

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

где  $r$  — межпротонное расстояние;  $\theta$  — угол между вектором «протон-протон» и направлением магнитного поля;  $\mu$  — магнитный момент протона. Подставляя значения  $\mu$  и  $r$  найдём, что коэффициент  $3/2 \mu r^{-3}$  в формуле (3.1) равен 7,55 Гс. Отсюда следует, что величина дублетного расщепления может варьировать от максимального значения 15,1 Гс (при  $\theta = 0^\circ$ ) до 7,55 Гс (при  $\theta = 90^\circ$ ), проходя через 0,0 Гс (при  $\theta = 54^\circ 44'$ ). Подобный теоретический разброс ширины линий спектра может быть получен только для жёсткой решётки. В реальном полимере, как правило, характеризующемся макроскопической эластичностью и упругостью цепочки аминокислотных остатков обладают значительной подвижностью, которая приводит к вращательным качаниям вокруг оси  $-\text{C}-\text{C}-$ . Такие качания окажутся наиболее существенными для  $> \text{CH}_2$  групп, направления которых (протон-протонных векторов) лежат вблизи базальной плоскости (рис. 1). Рассмотрение с этих позиций структуры коллагена показывает, что в действительности направление протон-протонного вектора в группах  $> \text{CH}_2$  не совпадает с базальной плоскостью и уклоняется от неё на углы до  $(30 \pm 8)^\circ$  [7; 8].



$A-A$  — базальная плоскость;  $B-B$  — плоскость пирролидиновых колец пролина и оксипролина ( $\angle \gamma = (30 \pm 8)^\circ$  — согласно работе [7]);  $H-H$  — направление протон-протонного вектора (показано направление протон-протонного вектора для  $\text{C}_\beta$  пирролидинового кольца)

**Рисунок 1.** Схематическое изображение расположения  $> \text{CH}_2$  групп в коллагене (составлено автором)

<sup>1</sup> Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для ВУЗов. — М.: Химия, 1981. — 632 с.

Можно рассчитать ширину спектра ЯМР  $^1\text{H}$  коллагена и угловую зависимость ширины для любых ориентаций протон-протонных векторов групп  $>\text{CH}_2$  относительно базальной плоскости. Для простоты будем полагать, что эти векторы лежат в базальной плоскости. Можно видеть, что в этом случае дублетное расщепление при регистрации спектра от образца, ориентированного волокнами вдоль поля, не должно зависеть от колебаний, поскольку углы между направлениями протон-протонных векторов групп  $>\text{CH}_2$  и направлением магнитного поля со временем не меняются. Если, как было предположено, все протон-протонные векторы группы  $>\text{CH}_2$  лежат в базальной плоскости, то при данной ориентации их углы с направлением поля будут равны  $90^\circ$  ( $\theta = 90^\circ$ ) и дублетное расщепление спектра должно составить 7,55 Гс. При ориентации магнитного поля перпендикулярно направлению волокон коллагена должно наблюдаться сужение спектра, поскольку при колебаниях углы  $\theta$  между направлением протон-протонного вектора и направлением магнитного поля изменяются со временем. Наиболее сильное сужение (в два раза) достигается при условии свободного вращения вокруг направления оси волокон, по формуле [9]:

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (\cos^2 \theta_1 - 1),$$

где  $\theta_1$  — угол между направлением поля и биссектрисой валентного угла Н-О-Н молекулы воды.

Однако, свободное вращение для полимерных цепей неосуществимо. Но и в этом случае достигается сужение спектра в два раза, если средний угол колебаний составляет  $\pm 45^\circ$  [10]. Если средний угол колебаний больше  $\pm 45^\circ$ , то дальнейшее изменение спектра не будет иметь место, и если меньше  $\pm 45^\circ$ , то величина максимального расщепления во внешнем магнитном поле с ориентацией перпендикулярно коллагеновым волокнам будет равна:

$$\Delta H = 7,55(3 \cos^2 \alpha - 1), \quad (2)$$

где  $\alpha$  — средний угол отклонения колебание протон-протонного вектора от равновесного значения.

### ***Объекты, методы и средства исследования***

Для исследования подвижности функциональных групп коллагена были зарегистрированы спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для различных ориентаций с углами:  $0^\circ$ ,  $54^\circ 44'$  и  $90^\circ$ , — между направлением внешнего магнитного поля и направлением коллагеновых волокон. В качестве образцов использовались образцы ВАТ возрастом 1–3 года, массой 0,3 г. На модифицированном приборе JNM-4H-100 производилась съёмка спектров широких линий ЯМР  $^1\text{H}$  нативных образцов ВАТ и образцов, обработанных зольными растворами с реагентами, г/л:

раствор 1 — гидроксид кальция — 15;

раствор 2 — гидроксид кальция — 5;

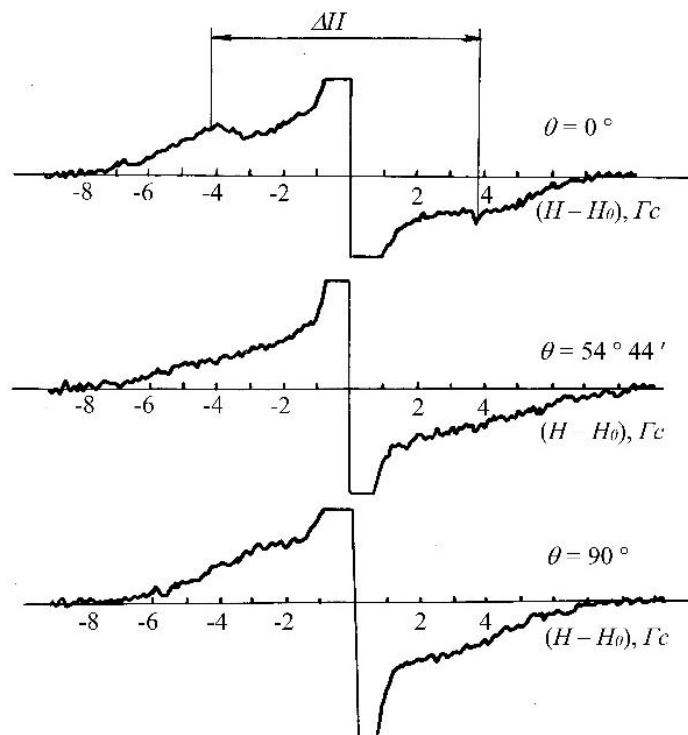
препарат К-4 водорастворимый полимерный — 4;

при жидкостном коэффициенте 5 и температуре  $25^\circ\text{C}$ , в течение 4-х часов раствором 1 и 2-х часов раствором 2.

### ***Результаты исследования***

Прежде всего, следует отметить что ни в одном случае дублеты от  $>\text{CH}_2$  не удаётся отделить от широкой линии  $\rightarrow\text{CH}$ ,  $>\text{NH}$  и других водородосодержащих групп (рис. 2).

Поэтому, в полученных спектрах, удалось получить лишь качественные характеристики. Была определена полуширина спектра между максимумами крутизны широкой составляющей, представленными на рисунке 2. Результаты эксперимента сведены в таблице 1.



**Рисунок 2.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ВАТ (возраст 1, год) при различных углах ориентации оси коллагеновых волокон (составлено автором)

Зависимости полуширины спектра  $\Delta H$ , от возраста образцов при заданных ориентациях, обнаружено не было. Полуширина спектра  $\Delta H$ , при направлении внешнего поля, совпадающего с направлением коллагеновых волокон, составляет  $(8,5 \pm 0,5)$  Гс (табл. 1). Если допустить, что уширяющий фактор составляет примерно 1 Гс, то полученные спектры согласуются с предположением, что все протон-протонные векторы групп  $>\text{CH}_2$  ВАТ лежат в базальной плоскости или близки к ней. При ориентации коллагеновых волокон, совпадающей с внешним магнитным полем и при величине уширяющего фактора  $\sim 1$  Гс, полуширина спектра  $\Delta H$  коллагена, обработанного растворами 1 или 2, оказывается близкой к усредненному в два раза значению при колебаниях протон-протонного вектора функциональных групп  $>\text{CH}_2$ , на угол более чем  $\pm 45^\circ$ . Для нативного образца ВАТ из расщепления равного примерно 5 Гс, полученного вычитанием из значения полуширины  $\Delta H$  ( $\theta = 90^\circ$ ) уширяющего фактора, можно найти по формуле (2) амплитуду колебаний. Согласно расчёту, амплитуда колебаний равна  $41,9^\circ$ .

Полученные результаты показывают, что причиной снижения амплитуды качаний полимерных цепей коллагена, может быть наличие поперечных сшивок. При этом количество поперечных сшивок в обследованном возрастном периоде образцов коллагена ВАТ существенно не различается. После обработки зольными растворами амплитуда качаний полимерных цепей увеличивается с величины  $41,9^\circ$ , у нативного образца, до величины выше  $45^\circ$ , что можно связывать с разрывом поперечных сшивок. Обработка чисто известковым раствором и раствором, содержащим препарат К-4, с более низкой концентрацией гидроксида кальция и длительностью обработки в два раза меньшей, чем при обработке раствором 1; выявляют приблизительно одинаковый эффект, что указывает на интенсификацию процесса зольения при применении препарата К-4.

Таблица 1

**Ориентационная зависимость широкой составляющей  
ЯМР  $^1\text{H}$  коллагена ахиллова сухожилия крупного рогатого скота**

Угол ориентации, $\theta$	Полуширина $\Delta H$ , Гс		
	нативного	обработанного раствором 1	обработанного раствором 2
$0^\circ$	$9,0 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,5$
$54^\circ 44'$	—	—	—
$90^\circ$	$6,0 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,4$

Составлено автором

Экспериментальные данные хорошо совпадают с предположением, что группы  $> \text{CH}_2$  коллагена расположены в базальной плоскости. Это указывает на то, что в коллагене плоскость пирролидиновых колец в остатках пролина и оксипролина расположена под углом к оси волокна меньшим, чем  $(30 \pm 8)^\circ$  (рис. 1). На основании анализа данных работ [7] это возможно только в том случае, если пептидная связь глицин-N-пирролидинового звена несколько некомпланарна. Высказанное предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа веществ содержащих глицин-N-пирролидиновые звания [11; 12], где угол C-N связи с плоскостью пирролидинового кольца составляет  $9\text{--}13^\circ$ . При наличии указанной некомпланарности сохраняются рентгеноструктурные характеристики при условии, что углы наклона плоскости пирролидинового кольца составляют  $22^\circ - 13^\circ = 9^\circ$  и  $38^\circ + 13^\circ = 51^\circ$ . При этом пирролидиновых колец с наклоном к оси волокна  $51^\circ$  значительно меньше, чем с углом наклона плоскости пирролидиновых колец равного  $9^\circ$ . Отклонение от компланарности в глицин-N-пирролидинолом звене приводит к большей локализации неподелённой электронной пары на атоме азота, что приводит к усилению его донорно-акцепторных свойств, повышению его реакционной способности. Все это приводит к ослаблению прочности связи звена пептидной цепи, содержащего пролиновые и оксипролиновые остатки, и может объяснить поперечное расщепление коллагена при щелочной обработке.<sup>2</sup> Отсутствие в пептидной цепи, например полиамидов, пролиновых и оксипролиновых остатков приводит к повышению химической стойкости полимеров.

## 1.2 Возрастные изменения коллагена

Для учёта возрастных особенностей строения необходимо изучение динамики состава различных форм коллагена в процессе старения с учётом влияния как технологических операций выделки кожи, так и на жизненные процессы живого организма [13–20]. Известно, что с возрастом меняется соотношение коллагена I и III. Кожа зародыша содержит большее количество коллагена III, чем — I, а у взрослой особи соотношение меняется на обратное. Коллаген III отличается большой неупорядоченностью фибрилл, чем коллаген I [4]. В разделе 1.1 настоящей работы при изучении свойств коллагена методом ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий было установлено, что ВАТ обладает ориентационной зависимостью широкой компоненты. Очевидно, что у более упорядоченного коллагена ориентационная зависимость выражена более сильно чем у коллагена с меньшей степенью упорядоченности. Наличие ориентационной зависимости у коллагена, как показано выше, в разделе 1.1, отражается на спектре ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий в том, что в нем присутствует дублет с расщеплением  $\Delta H = 5,0(3 \cos^2 \theta - 1)$ , где  $\theta$  — угол между  $H_0$  и направлением волокон. Этот дублет с

<sup>2</sup> Моисеева Л.В. Применение новых ферментных препаратов в подготовительных процессах кожевенного производства. — Дисс. канд. техн. наук. — М., 1981. — 124 с.

Ярецкас Г.И. Разработка технологии подготовительных операций в производстве свиных хромовых кож для верха обуви с применением новых ферментативных препаратов. — Дисс. канд. техн. наук. — М., 1977, 121 с.

размытыми компонентами, обусловлен качающимися вокруг оси волоков группами  $> \text{CH}_2$ . На рисунке 2 представлена типичная форма спектра. Внешнее магнитное поле ориентировано перпендикулярно волокнам, поэтому дублет имеет расщепление около 5 Гс. Наряду с дублетом в спектре наблюдаются протяжённые «хвоста», обусловленные неориентированными, неупорядоченными волокнами коллагена, для которых  $\theta \neq 90^\circ$  и  $6 \text{ Гс} < \Delta H < 10 \text{ Гс}$ . Центральная интенсивная часть спектра соответствует спектру протонов связанной коллагеном воды в количестве 180 на 100 г сухого вещества нативного образца [5]. Распределение интенсивностей в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий может быть использовано для оценки степени упорядоченности коллагена. На основании изложенного выше был проведён эксперимент по исследованию возрастных изменений упорядоченности коллагена ВАТ методом ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий.

### *Объекты, методы и средства исследования*

В качестве образцов были взяты образцы ВАТ массой 0,2–0,5 г, с возрастом животных: 0,7; 1; 3 и 8 лет. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимались на модифицированном приборе JNM-4H-100 при комнатной температуре. Направление коллагеновых волокон было ориентировано перпендикулярно направлению магнитного поля.

С целью изучения изменения распределения интенсивностей спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ВАТ, определяли разностный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , как разность:

$$\Delta S(T_n) = S(T_n) - S(T_c), \quad (3)$$

где  $S(T_c)$  — спектральная функция ЯМР поглощения базового образца ВАТ;  $S(T_n)$  — спектральная функция ЯМР поглощения ВАТ одного из возрастных периодов,  $T_c$  — возраст базового образца ВАТ;  $T_n$  — возраст образца ВАТ. При этом спектры были пронормированы по площади. Для  $T_c = 0,7$  лет и  $T_n = 8$  лет, разностный спектр  $\Delta S(T_n)$  имеет вид, приведённый на рисунке 3.

### *Результаты исследования*

Анализ разностной величины сравниваемых спектров показывает: при величине  $\Delta H_2 = (12 \pm 0,5) \text{ Гс}$  у более старых образцов интенсивность поглощения спектра ЯМР ниже, а при величине  $\Delta H_1 = (6,0 \pm 0,5) \text{ Гс}$  выше, чем у более молодых образцов ВАТ. Для сравнительного анализа спектров ЯМР ВАТ по возрастам были вычислены площади разностных спектров ВАТ при расщеплениях  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  (рис. 3). Анализ площадей разностных спектров приведён в таблице 2.

Известно, что площадь спектра ЯМР пропорциональна числу резонирующих атомных ядер вещества.<sup>3</sup> Отсюда можно сделать вывод: с увеличением возраста количество менее упорядоченной формы коллагена уменьшается (табл. 2). При этом, по-видимому, уменьшение интенсивности спектра ЯМР  $^1\text{H}$  коллагена в области  $\Delta H_2 = 12 \text{ Гс}$  соответствует уменьшению содержания коллагена III. Определяя из разностного спектра область интенсивности неупорядоченной формы коллагена при  $\Delta H$  большем  $\Delta H_3 = 8,5 \text{ Гс}$  (рис. 3), можно вычислить общее количество коллагена III. Расчётные значения количества коллагена III по возрастам приведены в таблице 2. Сравнение снижения содержания коллагена III, которое определено также расчётным способом по значению содержания коллагена III (табл. 2) показывает: величина снижения содержания коллагена III, полученная по разностным спектрам, совпадает с величиной снижения содержания коллагена III, полученной на основе интенсивности спектра ЯМР при  $\Delta H$  выше  $\Delta H_3$  (табл. 2).

<sup>3</sup> Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков). — М.: МГУ, 1981. — 279 с.

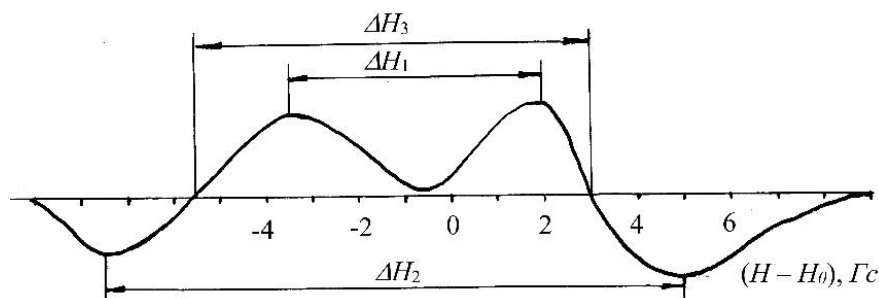


Рисунок 3. Разностный спектр  $\Delta S(T_n)$  (составлено автором)

Таблица 2

**Возрастные изменения характеристик коллагена по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий**

Параметры коллагена ВАТ	Возраст образцов, лет			
	0,7	1	3	8
Снижение содержания коллагена III в сравнение с образцом 0,7 лет (площадь разностных спектров), %	—	0,71	1,78	2,60
Содержание коллагена III, %	13,06÷19,12	12,36÷18,41	11,38÷17,42	10,87÷16,48
Снижение содержания коллагена III (расчётное), %	—	0,7÷0,71	1,68÷1,70	2,19÷2,64

Составлено автором

**Обсуждение результатов**

Результаты проведённого исследования возрастных изменений коллагена показывают, что коллаген ВАТ характеризуется структурами с различной степенью упорядоченности. Коллаген с меньшей степенью упорядоченности можно идентифицировать как коллаген III, а с большей степенью упорядоченности — как коллаген I. Содержание коллагена III в ВАТ возрастом 0,7–8 лет определяется в пределах 11–19 %. В возрасте от 0,7 до 8 лет содержание коллагена III снижается на 2,19–2,64 %. Это подтверждает то, что в возрасте от 0,7 до 8 лет молекулярная структура коллагена крупного рогатого скота не претерпевает значительных изменений. Поэтому вполне оправдано, что при разработке процессов выделки кожи и при исследовании воздействия различных реагентов на молекулярную структуру коллагена, возрастными изменениями коллагена, в указанном возрастном периоде, можно пренебречь.

**Заключение**

Проведённое исследование методом ЯМР  $^1\text{H}$  структуры коллагена при взаимодействии образцов ВАТ с реагентами обрабатывающих растворов операции зольения подготовительного процесса выделки кожи позволяет сделать выводы:

1. Амплитуда качаний полимерных цепей коллагена увеличивается с величины  $41,9^\circ$ , у нативного образца, до величины выше  $45^\circ$ , что можно связать с разрывом поперечных сшивок.
2. Возрастные изменения на интервале от 0,7 до 8 лет не оказывают существенного влияния на структуру коллагена ВАТ.
3. Использование разностного спектра ЯМР  $^1\text{H}$  позволяет получить количественную оценку коллагена III в образцах ВАТ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каспарьянц С.А., Хлудеев К.Д. Кожевенное сырьё. — М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1983. — 200 с.
2. Микаэлян И.И. Влияние биологических и технологических факторов на свойства кожевенного сырья и качество кож. — М.: Лёгкая индустрия, 1979. — 168 с.
3. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. — М.: Лёгкая индустрия, 1971. — 525 с.
4. Канунго М. Биохимия старения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — 296 с.
5. Габуда С.П., Ржавин А.Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. — Н.: Наука 1978. — 160 с.
6. Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова: Монография. — М.: Лёгкая индустрия, 1971. — 525 с.
7. Treatise on Collagen / Ed. By G.N. Ramachandran. — L. and N.Y. Akademic Press, 1967. — 556 p.
8. Rich A., Crick F.H.C. The molecular structure of collagen. *J. Mol. Biol.*, 1961, v. 3, p. 483–506.
9. Gutowsky H.S., Pake G.E. Structural investigations means of nuclear magnetism. 2. Hindered rotations in solids 2. — *J. Chem. Phys.*, 1950, v. 18, p. 162–170.
10. Лундин А.Г., Габуда С.П. Влияние реориентации молекул вокруг осей 2-го порядка на спектры ЯМР. — *ДАН СССР*, 1968, т. 178, с. 641–645.
11. Aubry A., Baussard G., Marraud M. Bivaloylglycyl-N-methyl-L-prolinamide monohydrate. — *Acta Cryst.*, 1981, B37, p. 1474–1477.
12. Kamwaya M.E., Oster O., Bradaczek H. X-ray structure analysis and molecular conformation of tert-Butyloxycarbonyl-L-prolyl-prolyne (Boc-Pro-Pro). — *Acta Cryst.*, 1981, B37, p. 1564–1568.
13. Hussain S.H., Limthongkul B., Humphreys T.R. The biomechanical properties of the skin. *Dermatol Surg.* 2013; 39(2): 193–203.
14. Капулер О., Сельская Б., Галеева А., Камилов Ф. Метаболизм коллагеновых волокон на фоне возрастных изменений. *Врач.* 2015;(8): 64–69.
15. Calleja-Agius J., Brincat M., Borg M. Skin connective tissue and ageing. *Best Pract Res Clin Obstet Gynaecol.* 2013;27(5): 727–40.
16. Ahmed T., Nash A., Clark K.E., Ghibaudo M., de Leeuw N.H., Potter A., et al. Combining nano-physical and computational investigations to understand the nature of "aging" in dermal collagen. *Int J Nanomedicine.* 2017;(12): 3303–14.
17. Cheng W., Yan-hua R., Fang-gang N., Guo-an Z. The content and ratio of type I and III collagen in skin differ with age and injury. *African J Biotechnol.* 2011;10(13): 2524–2529.
18. Камилов Ф.Х., Сельская Б.Н., Данилова О.В., Капулер О.М. Метаболизм коллагена в коже экспериментальных животных при интрадермальной инъекции немодифицированного бычьего коллагена типа I. *Вестник Удмуртского университета.* 2017;27(3): 356–61.

19. Кубанова А.А., Смольяникова В.А., Служаева Н.Г. Старение кожи и возможности коррекции препаратом коллагена. Вестник дерматологии и венерологии. 2007;(5): 70–3.
20. Kozarova A., Kozar M., Minarikova E., Pappova T. Identification of the age related skin changes using high-frequency ultrasound. Acta Medica Martiniana. 2017;17(1): 15–20.

**Mashkin Mikhail Nikolaevich**

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

E-mail: [mnmashkin@yandex.ru](mailto:mnmashkin@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6734-4292>

RSCI: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=112638](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638)

## **Interaction of processing reagents of preparatory operations of tannery production with collagen: study of structure and age-related features of collagen structure**

**Abstract.** The structure and age-related features of collagen structure during the interaction of processing reagents of the liming operation of the preparatory process dressing of leather with collagen of cattle Achilles tendon samples were studied by the method of nuclear magnetic resonance on hydrogen atoms. To determine the anisotropic motion of collagen polymer chains taking into account both age-related features and treatment during the liming process, a study was conducted of the mobility of collagen functional groups in samples treated with ash solutions for different orientations with angles of  $0^\circ$ ,  $54^\circ 44'$  and  $90^\circ$ , between the direction of the external magnetic field and the direction of collagen fibers. To study the dynamics of the composition of various collagen forms during aging, the difference spectrum of nuclear magnetic resonance on hydrogen atoms was determined as the difference between the spectral function of nuclear magnetic resonance on hydrogen atoms of absorption of samples of one of the age periods and the spectral function of nuclear magnetic resonance of absorption of the base sample. The conducted study by the method of nuclear magnetic resonance of the collagen structure during the interaction of samples of the Achilles tendon of cattle with reagents of processing solutions of the liming operation of the preparatory process of leather dressing allows us to draw the following conclusions: age-related changes in the interval from 0,7 to 8 years do not have a significant effect on the collagen structure of the bovine Achilles tendon; the use of the difference spectrum of nuclear magnetic resonance on hydrogen atoms allows us to obtain a quantitative assessment of collagen III in samples of the Achilles tendon of cattle.

**Keywords:** collagen; bovine achilles tendon; dermis; liming; nuclear magnetic resonance; collagen polypeptide chain; broad-band spectrum; polymer chain motion