

РАЗРАБОТКА НОВОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ЖЕЛАТИНА

Э.Ю. Булычев, доцент, В.Е. Гапонова, студент, Б.И. Шатино, профессор,
А.С. Михайлов, старший преподаватель
кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: bulychev44@rambler.ru

Разработана новая технология получения фотографического желатина на основе доступного однородного коллагенсодержащего сырья. Проверены фотографические свойства полученного желатина.

A new technology of preparation of photographic gelatin was developed on the basis of an accessible homogeneous raw material containing a collagen. Photographic properties of the obtained gelatin were tested.

Ключевые слова: желатин, обезжиривание, гидролиз, экстракция, гель-электрофорез, молекулярная масса, сенситограмма, сенсibilизация, параметры фотографических эмульсий.

Key words: gelatin, removal of fat, hydrolysis, extraction, gel electrophoresis, molecular mass, sensitogram, sensibilization, parameters of photographic emulsions.

В настоящее время фотожелатин в нашей стране не производится, его полностью заменил импортный продукт, а вместе с тем потребность в отечественном фотографическом желатине по-прежнему сохраняется и по ряду позиций (например, в нанотехнологиях, микроэлектронике, голографии и т.п.) вообще не может быть восполнена поставками из-за рубежа. В связи с этим в настоящей работе исследовалась возможность создания новой технологии получения отечественного фотожелатина.

Требования к качеству последнего довольно жесткие, и для их выполнения пришлось отказаться от традиционной технологии получения желатина [1, 2]. Ее недостатками являются:

1. Неоднородный состав исходного сырья (кожа свиней и кости крупного рогатого скота). Этот фактор влияет на качество и выход готового продукта; кроме того, сильно усложняется подготовка сырья к гидролизу.

2. Многостадийность и большая длительность процесса (до двух месяцев).

3. Высокий материальный индекс и большое количество нереализуемых отходов.

4. Большие капитальные затраты на оборудование.

5. Высокие энергозатраты и трудоемкость процесса.

Нами была предложена и проверена новая технология получения желатина.

Принципиальные отличия предлагаемой нами технологии от существующей состоят в следующем:

1. Отказ от традиционного сырья (кожа, кости) и переход на новое коллагенсодержащее сырье (куриные гребни и кожа цыплят-бройлеров), так как однородность исходного сырья улучшает качество желатина.

2. Предварительное обезжиривание исходного сырья органическими растворителями

(экстракционный бензин БР-1, реактив Фолча и др.). Более полное удаление липидов также улучшает качество получаемого желатина.

3. Более мягкие условия гидролиза, проводимого щелочно-солевым раствором с гидромодулем 5, способствуют сохранению нативной структуры коллагена.

4. Мягкие температурные условия (на стадии гидролиза – не более 25°C, а на стадиях экстракции, выпаривания и сушки не выше 55°C) также положительно сказываются на качестве готового желатина.

5. Общая продолжительность процесса не превышает 7 суток.

6. Процесс экологичен, так как он дает малое количество отходов, большая часть которых используется, регенерируется или обезвреживается.

Блок-схема предлагаемого нами процесса представлена на рис. 1.

Как следует из этой схемы, обработка исходного сырья проходит в мягком, щадящем режиме, состоит из нескольких стадий и при общей продолжительности процесса около 7 суток предлагаемая технология позволяет получать желатин с требуемыми характеристиками, сопоставимыми с таковыми для инертного желатина (рН, рI 0.5% раствора; вязкость и электропроводность 10% раствора). Однако эти характеристики дают только предварительную информацию и не позволяют судить о реакционной способности получаемого желатина по отношению к различным химическим модификаторам, а также относительно его избирательной адсорбции на микрокристаллах галогенидов серебра (AgHal).

В связи с этим возникла необходимость исследования молекулярно-массового состава (ММС) полученного по рассматриваемой технологии желатина в сравнении с обычным

инертным желатином. С этой целью был исследован ММС образцов желатина методом диск-электрофореза в полиакриламидном геле (ПААГ) с додецилсульфатом натрия [3]. При диск-электрофорезе желатина в ПААГ наибольшее распространение получил гель с суммарной концентрацией мономера (акриламида) и сшивки (бисакриламида) 3-15%, при отношении бисакриламида к общей массе обоих мономеров $1\% < C \leq 2\%$. При этих параметрах выдерживаются оптимальные свойства полиакриламидного геля: длина полимерных цепей,

степень сшивки и степень набухания в водной среде.

Для анализа этим методом использовались следующие стандартные растворы: а) буфер для анализируемых растворов; б) электрофоретический буфер; в) буфер для разделяющего геля; г) буфер для концентрирующего геля; д) раствор полиакриламида для получения концентрирующего (4% ПААГ) и разделяющего (12.6% ПААГ) гелей. Полученная гель-электрофореграмма образцов желатина представлена на рис. 2.



Рис. 1. Блок-схема получения желатина из куриных гребней.

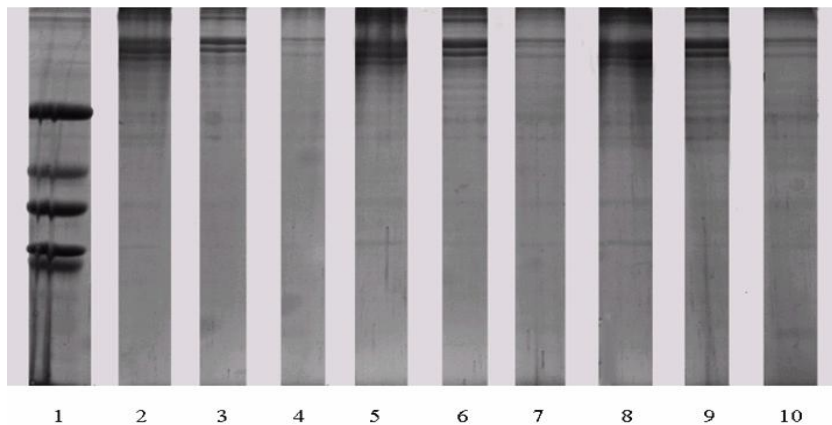


Рис. 2. Гель-электрофореграмма исследуемых образцов желатинов.

1 – маркеры молекулярных масс (24; 29; 36; 45; 66 кДа); 2, 5, 8 – инертный желатин (3, 7, 10 мкг, соответственно); 3, 6, 9 – желатин из куриных гребней (3, 7, 10 мкг); 4, 7, 10 – желатин из куриной кожи (3, 7, 10 мкг).

Как видно из приведенных на рис. 2 данных, молекулярно-массовый состав исследуемых образцов желатина, полученных по новой технологии, практически не отличается от ММС инерт-

ного желатина, получаемого по традиционной технологии. Об идентичности составов исследуемых желатинов можно судить также по близости таких параметров, как изоэлектрическая

точка, рН 0.5% водного раствора, данные элементного анализа и ИК-спектров (данные не приведены). Кроме того, в исследуемом диапазоне концентраций образцов желатина наблюдается линейная корреляция между электрофоретической подвижностью и молекулярной массой белковых фракций желатина, что поз-

волило построить калибровочную кривую для определения молекулярных масс характерных белковых фракций желатинов при диск-электрофорезе в ПААГ (рис. 3) вида:

$$\lg M = a - b \cdot R_f$$

где M – молекулярная масса; R_f – смещение полосы при электрофорезе; a и b – константы.

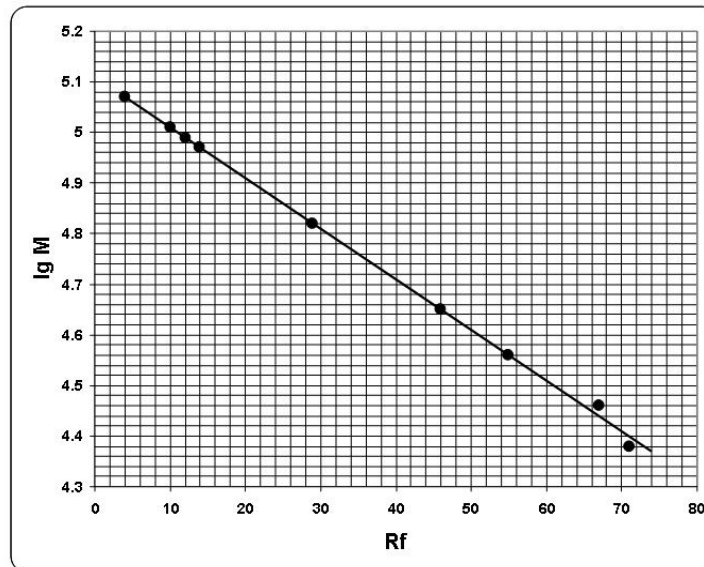


Рис. 3. Калибровочная кривая для определения молекулярных масс белковых фракций желатинов.

Молекулярные массы белков-маркеров и белковых фракций желатина представлены в табл. 1.

Таблица 1. Определение молекулярных масс образцов желатина

R_f	$\lg M$	M , кДа
4	5.07	117.5
10	5.01	102.3
12	4.99	97.7
14	4.97	93.5
Маркеры:		
29	4.82	66
46	4.65	45
55	4.56	36
67	4.46	29
71	4.38	24

По калибровочному графику были определены молекулярные массы полипептидных α -цепей и их фрагментов для инертного желатина и для исследуемых образцов, совпадающие с данными в литературе (α -цепи – 117.5 и 102.3 кДа, фрагменты α -цепей, соответственно, 97.7 и 93.5 кДа) [3].

Поскольку физико-химические свойства полученных образцов и стандартного желатина близки, были исследованы их фотографические свойства. Для этого были приготовлены фотографические эмульсии на основе желатина, полученного из куриных гребней и кожи, а

также для наглядного сравнения – эмульсия на основе инертного желатина. При синтезе эмульсий использовалась одноструйная эмульсификация, т.е. раствор нитрата серебра вливался в раствор желатина и галогенидов. После смешения растворов полученная эмульсия в течение некоторого времени выдерживалась для доведения микрокристаллов галогенидов серебра до определенных размеров, после чего процесс кристаллизации прекращался путем охлаждения эмульсии. Полученные эмульсии подвергались химической сенсibilизации тиосульфатом натрия, поливом наносились на стеклянные пластинки, высушивались и после стандартной фотохимической обработки анализировались на денситометре с целью выявления основных фотографических параметров образцов желатина [4]. На рис. 4 представлены сенситограммы фотографических слоев на основе полученных эмульсий.

Полученные сенситометрические значения позволили построить характеристические кривые фотографических слоев эмульсий на основе инертного и исследуемого желатинов и выявить их основные фотографические параметры. В табл. 2 представлены значения светочувствительности (S), коэффициента контрастности (γ) и плотности вуали (D_0) при оптимальном времени химической сенсibilизации ($\tau = 120$ мин).

Таблица 2. Параметры фотографических эмульсий при оптимальной продолжительности химической сенсibilизации 120 мин.

Образцы эмульсий	$S_{0,9}$	γ	$D_0 + D_{осн.}$	D_{max}
Эмульсия на основе инертного желатина	1.9	5	0.09	>3
Эмульсия на основе исследуемого желатина	0.45	3.4	0.1	>3



Рис. 4. Сенситограммы фотографических слоев на основе эмульсий со стандартным (1 и 2) и исследуемым (3 и 4) желатинами; до (1 и 3) и после (2 и 4) химической сенсibilизации, соответственно.

В результате исследований фотографических свойств полученного желатина можно сделать следующие выводы:

- Получаемый по новой технологии желатин может быть использован в фотографической промышленности.

- Эмульсия на основе исследуемого желатина не дает вуали на стадии кристаллизации AgHal.

- Несколько более низкие сенситометрические характеристики фотографических эмульсий на основе исследуемого желатина по сравнению с инертным (светочувствительность и коэффициент контрастности) могут быть связаны как с меньшим размером зерна, так и с наличием микропримесей, влияющих на процесс химической сенсibilизации, протекающей на поверхности кристаллов AgHal.

- Поскольку исследуемый желатин хорошо адсорбируется на поверхности растущих микрокристаллов AgHal, он может представлять интерес для синтеза мелкозернистых и особо мелкозернистых эмульсий, используемых в микроэлектронике, голографии, материалах для фотобумаг, для регистрации ядерных частиц.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Джафаров, А. Ф. Производство желатина / А. Ф. Джафаров. – М. : Агропромиздат, 1990. – 287 с.
2. Патент 2126434 РФ, МКИ⁴ C09H3/00, 3/02, 1/00, A23J1/10. Способ получения желатина из коллагенсодержащего сырья / М. Лилья, М. Ларссон. – № 95122435/13; заявл.31.01.1994 ; опубл. 20.02.1999. – Бюл. № 1.
3. Сакварелидзе, М. А. Фотографическая желатина процесс ее химической модификации / М. А. Сакварелидзе. – С.-Пб. : Изд-во СПбГУКиТ, 1999. – 94 с.
4. Михайлов, А. С. Технология производства кинофотоматериалов / А. С. Михайлов. – М. : ИПЦ МИТХТ, 2002. – 50 с.