

F<sub>77</sub>

## XII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

---

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
мясной промышленности. СССР

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ДЕЙСТВИЯ ТЕПЛА НА ПРЕВРАЩЕНИЕ КОЛЛАГЕНА В ЖЕЛАТИН

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
птицеперерабатывающей промышленности. СССР

Е.В. Гаевой

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
мясной промышленности. СССР

Д.П. Радкевич

### А Н Н О Т А Ц И Я

Изучено влияние ряда электролитов и тепла на процессы превращения коллагена свиной шкуры в желатин.

Установлены концентрации водных растворов соляной, серной, ортофосфорной, муравьиной, щавелевой и лимонной кислот для максимального обводнения сырья при подготовке структуры коллагена к экстракции глютина.

Приведены оптимальный температурный режим водной экстракции глютина и другие технологические факторы, связанные с получением пищевого желатина кислотным способом.

Показано влияние вида электролита на скорость кислотной подготовки сырья и превращение коллагена в глютин, физические и химические показатели продуктов выплавления.

STUDIES INTO THE INFLUENCE OF ELECTROLYTES AND HEAT  
ON COLLAGEN CONVERSION INTO GELATIN

Gayevoy E.V.,  
The All-Union Research Institute of  
Poultry Processing Industry;

Radkevitch D.P.,  
The All-Union Research Institute of  
Meat Industry.

S U M M A R Y

The influence of a number of electrolytes and of heat on the processes of pigskin collagen conversion into gelatin has been studied.

There have been found the concentrations of aqueous solutions of hydrochloric, sulfuric, orthophosphoric, formic, oxalic and citric acids, which provide the maximum hydration of raw materials during the preparation of collagen structure for extraction of glutin.

The optimal temperature conditions for aqueous extraction of glutin and other technological factors connected with edible gelatin production by the acid method have been suggested.

The influence of the type of electrolytes on the rate of the acid preparation of raw materials and collagen conversion into glutin, as well as on the physical and chemical indices of the smelting products, has been demonstrated.

DIE UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER ELEKTROLYTE UND DER  
WÄRMEEINWIRKUNG AUF DIE UMWANDLUNG VON KOLLAGEN IN GLUTIN

E.W.Gajewoj,

Allunions-Forschungsinstitut der geflügel-  
verarbeitenden Industrie;

D.P.Radkewitsch,

Allunions-Forschungsinstitut der Fleisch-  
wirtschaft.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Der Einfluß einer Reihe von Elektrolyten und der Wärme auf den Pro-  
zeß der Umwandlung des Schweinehaut-Kollagens in Gelatine wurde unter -  
sucht.

Die für die maximale Bewässerung des Rohstoffes bei Vorbereitung  
der Kollagenstruktur zur Glutinextraktion erforderlichen Konzentration-  
en von wässrigen Lösungen der Salz-, Schwefel-, Orthophosphor-, Ameisen-,  
Oxal- und Zitronensäuren wurden bestimmt.

Die optimalen Temperaturverhältnisse für die wässrige Glutinextrak-  
tion sowie andere technologische Faktoren, die mit der Säurebehandlung  
zwecks der Speisegelatinegewinnung zusammenhängen, werden angegeben.

Die Beeinflussung der Geschwindigkeit der Rohstoff-Säurevorbehand-  
lung, der Umwandlung des Kollagens in Glutin, wie auch der physikali-  
schen und chemischen Werte der Ausschmelzprodukte von der Art des Elek-  
trolyten wird gezeigt.

L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES ÉLECTROLYTES ET L'ACTION DE LA  
CHALEUR SUR LA CONVERSION DU COLLAGÈNE EN GÉLATINE

E.V.Gajévoï,  
Institut de Recherches Scientifiques de  
l'Industrie du Traitement de Volaille  
de l'URSS;

D.P.Radkevitch,  
Institut de Recherches Scientifiques sur  
les Viandes de l'URSS.

S O M M A I R E

Nous avons étudié l'influence d'une série d'électrolytes et de la chaleur sur les procédés de conversion du collagène de la peau de porc en gélatine.

On a défini des concentrations des solutions aqueuses des acides chlorhydrique, sulfurique, orthophosphorique, formique, oxalique et citrique pour l'hydratation maximum des matières premières lors de la préparation de la structure du collagène pour l'extraction de la glutine.

On donne le régime thermique optimum pour l'extraction aqueuse de la glutine, de même que d'autres facteurs technologiques, liés à la production de la gélatine alimentaire par le procédé acide.

On montre l'influence du type d'électrolyte sur la vitesse de la préparation acide des matières premières et la conversion du collagène en glutine, ainsi que des indices physiques et chimiques des produits de fusion.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
мясной промышленности, СССР

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ДЕЙСТВИЯ ТЕПЛА НА ПРЕВРАЩЕНИЕ КОЛЛАГЕНА В ЖЕЛАТИН

Е.В. Гаевой

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
птицеперерабатывающей промышленности, СССР

Д.П. Радкевич

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
мясной промышленности, СССР

Коллаген составляет около одной трети вещества организма млекопитающих и является основным белковым компонентом животной соединительной ткани. Ткани, содержащие большое количество коллагена используются для получения желатина, питательная ценность которого определяется значительным содержанием ряда дефицитных аминокислот, например лизина, а также благоприятной для организма особенностью структурообразования.

Структура коллагена сложна и характеризуется высокоразвитой несимметричной поперечной исчерченностью фибрилл, построенных, в свою очередь, из мельчайших суб- и протофибрилл /1/. Последние образованы агрегатами молекул тропоколлагена, расположенными, как полагают, концентрически /2/.

Спиральная структура коллагена /4/ стабилизирована идентичными /3/ внутри- и межмолекулярными связями, имеющими электрическую или химическую природу. Среди первых большое значение имеет водородная связь, среди вторых - силы взаимодействия между ионными группами, а также эфирные связи /5/.

Превращение коллагена в желатин является сложным процессом, связанным с частичным гидролизом полипептидных цепей, разрывом внутри- и межмолекулярных связей различной прочности и с разрушением спиральной конформации полипептидных цепей. Эти изменения происходят в процессе предварительной подготовки сырья и фракционирования из него глютина горячей водой.

Коллаген отличается способностью поглощать воду и прочно ее удерживать. При взаимодействии с растворами кислот или щелочей водопоглощающая способность коллагена возрастает, что приводит к изменению структуры и снижает устойчивость коллагена к растворению /6, 7, 8/.

Дополнительная обводненность связана с аддитивным действием осмотического, ион-дипольного и электростатического факто-

ров /9, 10/. Это явление обусловлено также кислотной и щелочной емкостью коллагена, зависит от вида соединительной ткани и наличия в ней других белков или неорганических веществ /11/. Максимальное обводнение коллагенсодержащего сырья способствует превращению коллагена в глютин /12/.

Целью работы являлось выяснение влияния электролитов на динамику процесса обводнения коллагена, скорость превращения его в глютин, физические и химические свойства желатина, которые, в свою очередь, определяют вкусовые особенности и питательную ценность продукта.

Для получения желатина в опытах использовали кожную ткань свиней. Учитывая, что ее характеризует большая разнородность как морфологического, так и химического строения, объектом эксперимента служили шкуры весом 2,5-3,0 кг, снятые с туш свиней украинской белой породы.

Перед обработкой в электролитах с образцов удаляли щетину и жир, измельчали на квадраты размером 30x30 мм и после тщательного перемешивания составляли пробы.

Обработку сырья производили одновременно в водных растворах малых и средних концентраций неорганических и органических кислот различной основности (соляной, серной, ортофосфорной, муравьиной, уксусной, шавелевой, лимонной) и щелочи — едкого кали. Отношение веса сырья к объему электролита составляло 1:3. Температура рабочих растворов была в пределах 18-20°.

Контроль за динамикой процесса кислотной и щелочной обработки осуществляли двумя методами: весовым анализом и кислотно-основным титрованием проб рабочего раствора. Измерение pH осуществляли стеклянным электродом при помощи pH-метра ЛП-58.

При получении продуктов выплавления сырье обводняли при найденных оптимальных концентрациях растворов кислот в течение 8 час., а затем промывали проточной холодной водой до pH около 6,0. pH сырья определяли в экстракте, полученном при разварке измельченной пробы (20-30 г) в 2-3-кратном количестве воды при кипячении в течение 5-7 мин.

Оптимальный температурный режим экстракции устанавливали, определяя изменение кинематической вязкости проб 1%-ного желатинового бульона при температуре 40°. Выварку осуществляли многофракционно при ЖК 1,0.0 скорости превращения коллагена в глютин судили по выплавляемости: количеству граммов желатина, полученного из 1 кг сырья в течение трех часов при температуре 60°.

Полученные бульоны концентрацией 4-5% консервировали сернистой кислотой (0,1-0,15% SO<sub>2</sub> к весу сухих веществ), фильтровали при температуре 60-70° под разряжением через хлопковоцеллюлозную массу, желатинизировали при температуре 4-8° в течение ночи. Студень разрезали, раскладывали на сетку и высушивали в противоточной канальной сушилке при температуре воздуха, поступающего в канал, 35-40° и воздуха, выходящего

из него, 20–25°; скорость 2,5–4 м/сек. Полученные пластины измельчали на дезинтеграторе.

В готовом продукте исследовали: вязкость 17,75%-ного раствора при 40° в пересчете на  $O_2$ ; температуру плавления студня по Комбону, крепость студня на приборе Липовиц-Валента, рН 1%-ного раствора; рН изоэлектрической точки по максимальному помутнению раствора желатина; молекулярную массу определяли вискозиметрически – путем нахождения характеристической вязкости ( $h$ ), которая связана с молекулярной массой соотношением:

$$[h] = K \cdot M \alpha$$

где  $K$  и  $\alpha$  – постоянные, характеризующие систему полимер-растворитель. Для желатина из свиной кожной ткани они определены /13/, поэтому:

$$/h/ = 1,10 \cdot 10^{-4} M^{0,74}$$

Опыты повторяли троекратно. Результаты исследования степени обводнения образцов в растворах кислот различной концентрации (рис. 1) показывают, что максимум обводнения достигается при воздействии 0,25–0,5%-ных растворов неорганических кислот (соляной и серной). Максимум обводнения образцов в ортофосфорной кислоте имеет место при концентрации раствора 1,5%. Это объясняется тем, что ортофосфорная кислота более слабая в сравнении с соляной и серной; ее отрицательный логарифм константы ионизации –  $pK_a$ , характеризующий силу кислот, значительно выше  $pK_a$  соляной и серной кислоты /14/. С учетом величины константы ионизации, вторая группа кислот (органические) была выбрана с наименьшими значениями  $pK_a$  (3,0–4,0), т.е. относилась к классу слабых электролитов. При обработке образцов в растворах этих кислот (рис. 2) степень обводнения непрерывно возрастает с увеличением концентрации растворов и достигает своего максимума только в растворах муравьиной, шавелевой и лимонной кислот.

Обводнение образцов в растворах уксусной кислоты не достигает своего максимального значения в интервале выбранных концентраций, что, вероятно, связано с влиянием недиссоциированных молекул уксусной кислоты, нарушающих микроструктуру дермы. Максимальная степень обводнения коллагена свиной кожной ткани при обработке в соляной, серной и лимонной кислотах имеет место при рН около 2,0. Для остальных кислот такой четко выраженной закономерности не установлено, хотя можно заметить, что величина рН растворов, позволяющих максимально обводнить образцы, близка к этому значению. Как видно из рис. 3, максимальная степень обводнения коллагена при обработке в щелочной среде достигается при рН, близком 12,0, т.е., как и в случае обработки в кислой среде, она максимально удалена от изоэлектрической точки коллагена. Характер кривых (рис. 3) свидетельствует о том, что в щелочной среде уже при малых концентрациях происходит интенсивное разрушение и растворение элементов микроструктуры кожной ткани. Отсутствие максимума степени

обводнения у образцов, обработанных в щелочной среде (концентрация 1%; рН - 12,0), также указывает на необратимые изменения ткани.

Сравнение кинетических кривых набухания (рис. 4, 5) показывает, что скорость обводнения образцов в 9%-ном растворе муравьиной кислоты примерно в два раза больше, чем в 0,25%-ном растворе соляной кислоты. Обработка сырья в 9%-ном растворе муравьиной кислоты позволяет достигнуть положительного технологического эффекта и подготовить сырье к экстракции в более короткие сроки.

Следует отметить, что за 8-10 час. в большинстве случаев достигается уже довольно устойчивое равновесие системы "сырье-электролит". Однако окончательное равновесие наступает обычно только через несколько суток. При обработке в растворе ортофосфорной кислоты (рис. 6), равновесие наступает через 72 часа.

При нагревании в водной среде подготовленного к экстракции сырья (предварительно промытого холодной водой до значений рН 5,8-6,2) сложная структура коллагена превращается в систему водорастворимых независимых молекулярных цепей со значительно более низкой степенью внутреннего порядка. Результаты опытов показали, что с повышением температуры выплавляемость увеличивается. Для достижения необходимой 4-5%-ной концентрации бульона (при получении одной фракции) продолжительность водной экстракции составляет около 5-6 час. С увеличением продолжительности воздействия высоких температур, вследствие термоллиза, снижается вязкость желатиновых бульонов (рис. 7), а также физические показатели желатина.

Из результатов исследований следует, что при получении желатина из свиной кожной ткани следует применять мягкий температурный режим: для первой фракции - 60°; второй - 70°; третьей - 80° и четвертой - 90°.

Максимальное обводнение коллагена необратимо изменяет его структуру /15/. Для получения продуктов выплавления обработку кожной ткани проводили в водных растворах 0,25%-ной соляной и 9%-ной муравьиной кислот. Результаты опытов показывают, что скорость выплавления желатина не определяется максимальным обводнением сырья.

Выплавляемость желатина из сырья, обработанного раствором неорганической кислоты, больше. Изoeлектрическая точка, определяющая электрохимические свойства растворов желатина, находится в пределах рН 8,0-8,5. Полученные виды желатина мало содержат зола (0,3-0,5%). Реологические свойства их гелей характеризуются высокой температурой плавления и крепостью студня. Сравнительная оценка показателей вязкости позволяет считать, что обработка сырья водными растворами сильных кислот, даже слабой концентрации, снижает вязкость. Вязкость и молекулярная масса желатина, полученного из сырья, обработанного муравьиной кислотой, 190000, т.е. примерно в три раза выше, чем эти же показатели у продукта, полученного из сырья,



подготовленного к экстракции глютена соляной кислотой. Такое различие указывает на то, что сильные электролиты, вероятно, действуют в основном в направлении разрыва пептидных связей молекулярных цепей коллагена; влияние же на коллаген слабых электролитов проявляется в большей мере в разрыхлении, т.е. связано с разрывом межмолекулярных связей между его полипептидными цепями.

Набухание коллагенсодержащих тканей можно рассматривать как первую стадию их растворения. Наличие в структуре коллагена различных по природе и интенсивности связей делает его ограниченным. Максимум набухания удален от изоэлектрической точки белка. Концентрация, pH среды и природа электролита оказывают влияние на скорость и величину степени набухания коллагенсодержащей ткани. Увеличение концентрации электролита, как правило, ухудшает условия для набухания коллагена, что связано с имеющим при этом место снижением степени ионизации белка.

Вторая стадия растворения коллагена связана с действием тепла. Выплавляемость глютена зависит от электролита, использованного для обработки сырья, и температурного режима водной экстракции. Подготовка сырья к экстракции глютена водными растворами кислот позволяет получить желатин с различными свойствами и высокими качественными показателями.

Технология получения желатина кислотным способом по сравнению с длительным процессом золена в известковой суспензии является высокоэффективной. Ценный пищевой продукт - желатин, полученный из свиной кожной ткани, может быть успешно использован в качестве желирующего материала при изготовлении многих видов мясных полуфабрикатов и консервов.

## ВЫВОДЫ

1. В водных растворах неорганических кислот коллаген кожной ткани свиней максимально обводняется при малых концентрациях. В водных растворах органических кислот коллаген максимально обводняется при более высоких концентрациях и в большей степени, чем в водных растворах неорганических кислот.

В растворе едкого кали коллаген обводняется более интенсивно, чем в растворах кислот, однако при этом имеют место разрушение и растворение элементов структуры кожной ткани.

Оптимальные концентрации водных растворов кислот для обводнения коллагена таковы: соляная - 0,25; серная - 0,5; ортофосфорная - 1,5; муравьиная - 9,0; шавелевая - 1,0; лимонная - 6,0%.

2. Повышение температуры водной среды при экстракции ускоряет конверсию коллагена в глютин, но снижает качество готового продукта. При выработке из свиной кожной ткани высококачественного желатина оптимальный температурный режим

выварки должен быть при первом фракционировании -  $60^{\circ}$ , при втором -  $70^{\circ}$ , при третьем -  $80^{\circ}$  и при четвертом -  $90^{\circ}$ .

3. Способ предварительной кислотной подготовки сырья влияет на скорость конверсии коллагена, а также на физические и химические показатели желатина. При обработке сырья 0,25%-ным водным раствором соляной кислоты полученный желатин обладает хорошими органолептическими и физико-химическими показателями. Использование для кислотной подготовки сырья к экстракции 9%-ного раствора муравьиной кислоты интенсифицирует этот процесс и обеспечивает получение продукта более высокого качества.

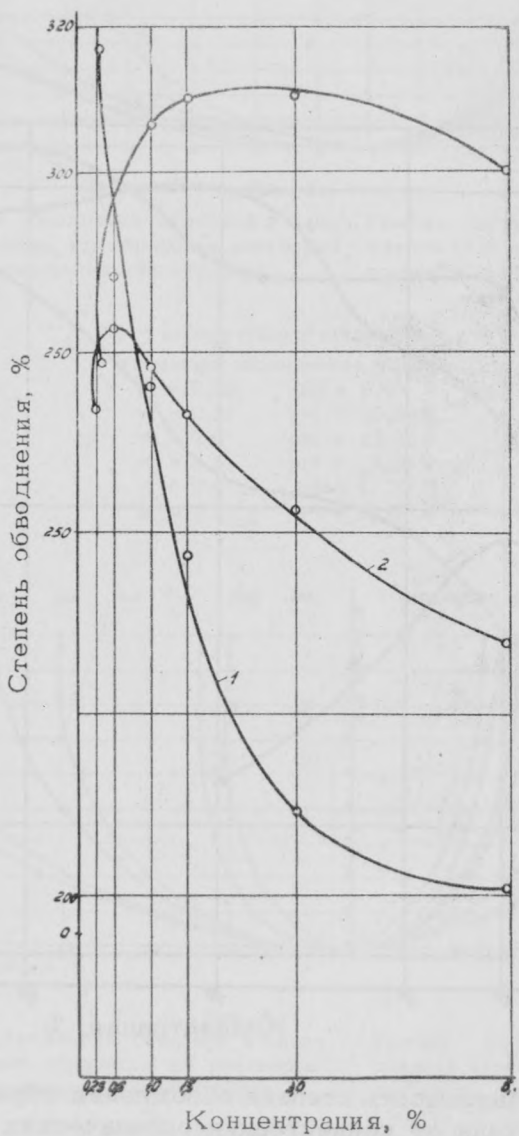


Рис. 1. Зависимость степени обводнения образцов свиной кожной ткани от концентрации неорганических кислот: 1 - соляная; 2 - серная; 3 - ортофосфорная

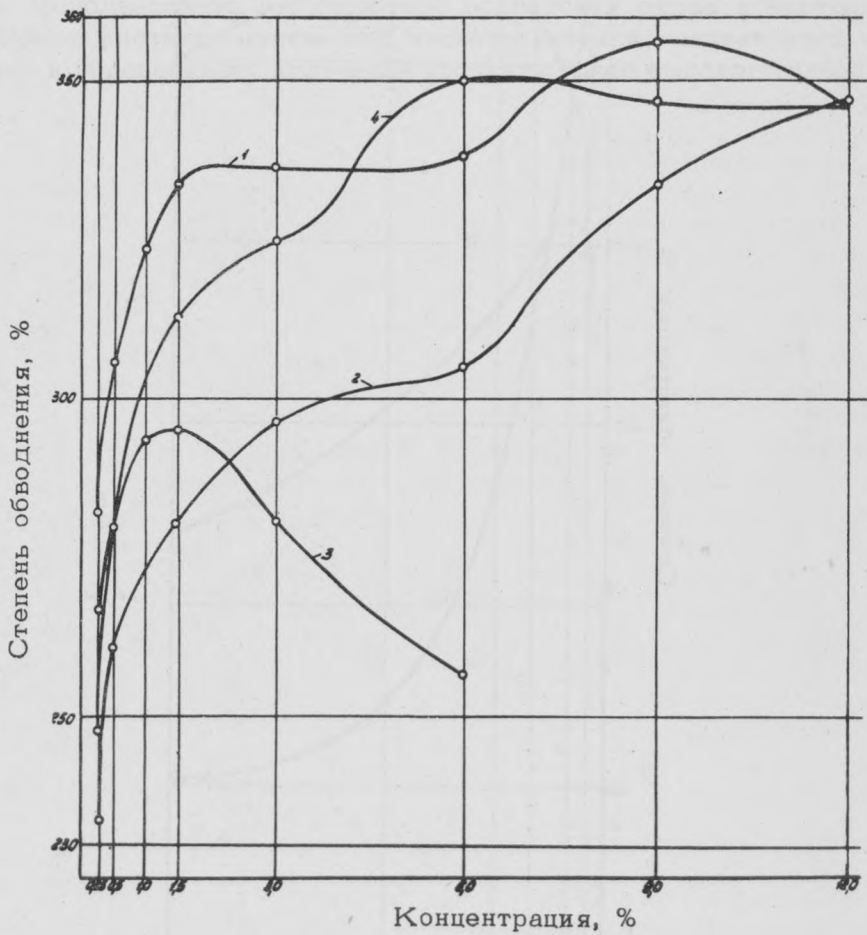


Рис. 2. Зависимость степени обводнения образцов свиной кожной ткани от концентрации органических кислот: 1 - муравьиная; 2 - уксусная; 3 - щавелевая; 4 - лимонная

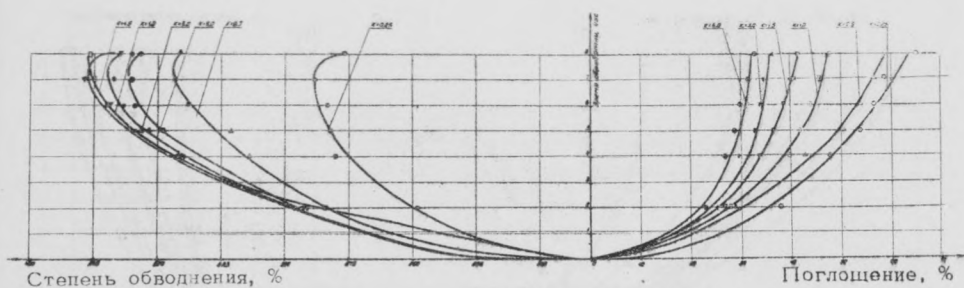


Рис. 3.

График степени обводнения образцов в зависимости от времени их обработки раствором едкого кали различной концентрации:

График поглощения раствора едкого кали различной концентрации в зависимости от времени обработки

К - концентрация щелочи в %.

Условные обозначения точек:

К = 0,25;	pH = 9,49 ⊙
К = 0,5;	pH = 10,35 ▲
К = 1,0;	pH = 12,08 □
К = 1,5;	pH = 12,39 ▽
К = 3,0;	pH = 12,78 *
К = 6,0;	pH = 13,0 ●

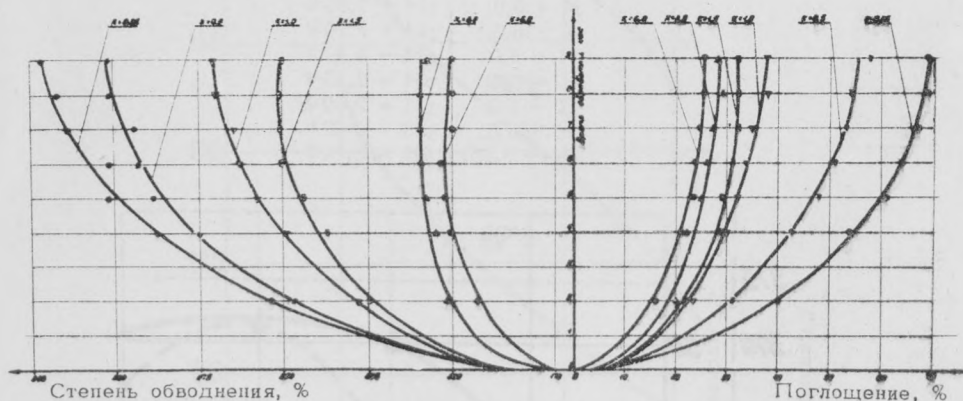


Рис. 4.

График степени обводнения образцов в зависимости от времени обработки их раствором соляной кислоты различной концентрации:

График поглощения раствора соляной кислоты различной концентрации образцами в зависимости от времени обработки:

К - концентрация кислоты, %

Условные обозначения точек:

К - 6,0;	pH = 0,00 ⊙
К - 3,0;	pH = 0,12 ▲
К - 1,5;	pH = 0,46 □
К - 1,0;	pH = 0,61 ▽
К - 0,5;	pH = 1,33 *
К - 0,25;	pH = 2,00 ●

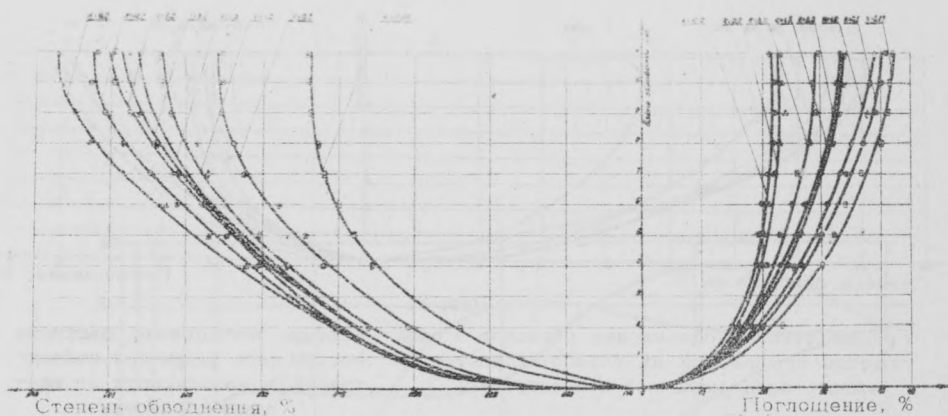


Рис. 5.

График степени обводнения образцов в зависимости от времени обработки их раствором муравьиной кислоты различной концентрации:

График поглощения раствора муравьиной кислоты различной концентрации образцами в зависимости от времени обработки:

К - концентрация кислоты, %.

Условные обозначения точек:

- К - 12,0; pH = 1,75 ○
- К - 9,0; pH = 1,80 △
- К - 6,0; pH = 2,20 □
- К - 3,0; pH = 2,47 ▽
- К - 1,5; pH = 2,85 \*
- К - 1,0; pH = 2,99 ◇
- К - 0,5; pH = 3,40 ●
- К - 0,25; pH = 3,74 ■

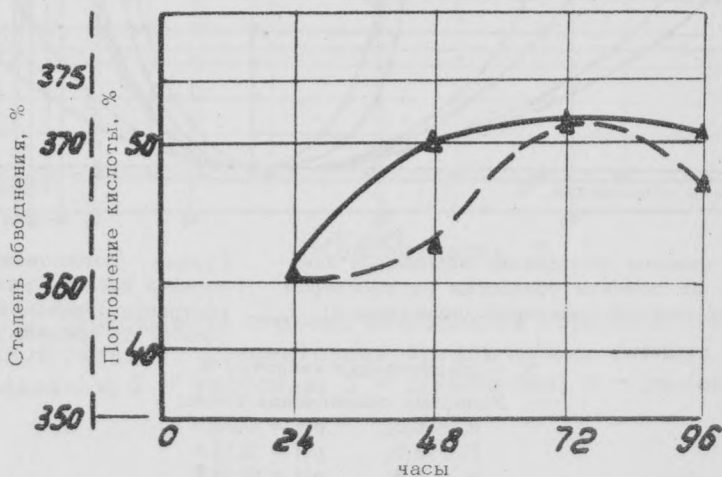


Рис. 6. Кинетические кривые набухания образцов и поглощения ими 1,5%-ного водного раствора ортофосфорной кислоты при длительной обработке

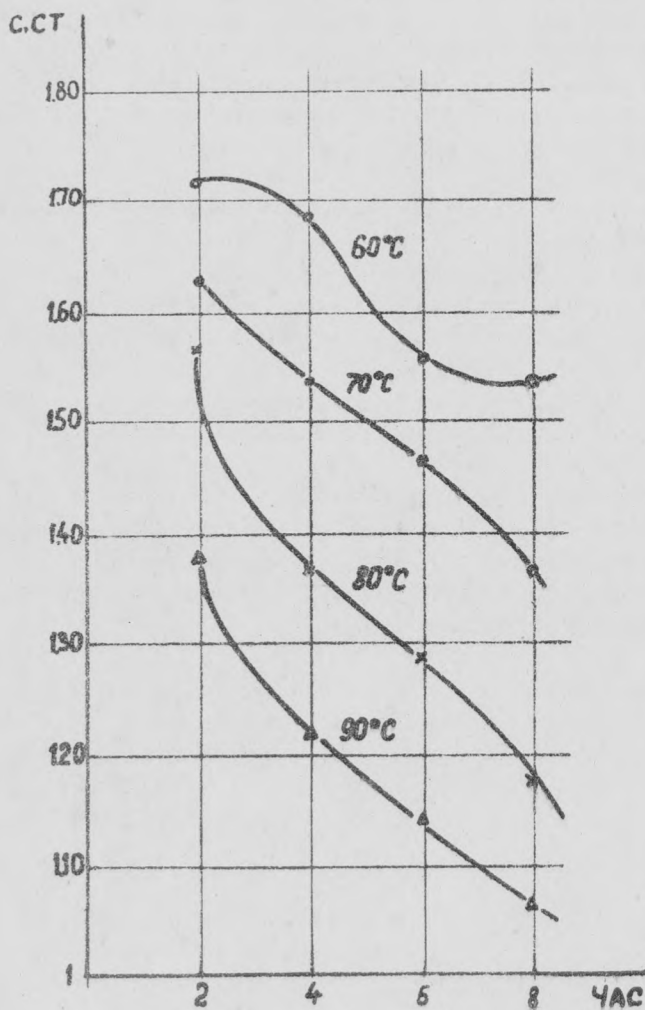


Рис. 7. Изменение кинематической вязкости желатиновых бульонов в зависимости от температуры и продолжительности выварки желатина (в сантистоксах)

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K ü h n K. "Leder", 11, 5, 1950, 110-117.
2. S m i t h J a m e s W. "Nature" (Engl.), 205, 4969, 1965, 356-358.
3. K ü h n K. "Leder", 14, 12, 1963, 287-293.
4. R i c h A. and G r i c k F.H. "J. mol. biol.", 3, 1961, 483.
5. H ö r m a n n H. "Leder", 11, 1960, 173.
6. С е в е с а у е r L. "Кожаѣстви", 14, 12, 1964, 367-374.
7. K e d l a y a K.J. "J.Indian Leather technol.ass.", 12, 2, 1964, 49-55.
8. B o r a s k y R., S h i m o n y C. "J.Amer. Leather chem.ass.", 60, 4, 1960, 148-173.
9. H i l l T., N u r s t e n H.E. "J.Soc. Leather trades chem.", 48, 9, 1964, 321-336.
10. Страхов И.П., Аронина Ю.Н., Гайдаров Л.П., Головтеева А.А., Чернов Н.В., Шестакова И.С. Химия и технология кожи и меха. Изд-во "Легкая индустрия", М., 1964, стр. 115-119.
11. F e e s I. G o r d o n "J.appl.polymer sci.", 8, 4, 1964, 1813-1824.
12. Вирник Д. И. и др. Технология клея и желатина, Пищепромиздат, М., 1963.
13. "J. chem. phys.", 49, 85, 1952, 239.
14. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований, изд-во "Химия", М.-Л., 1964.
15. Зайдес А.Л. Структура коллагена и ее изменения при обработках. Ростехиздат, М., 1960.