

## XII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

F  
72

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
мясной промышленности. СССР

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ И УЛЬТРАНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР 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

Превращение коллагена в глютин, физические и химические показатели продуктов выплавления зависят главным образом от способа обработки коллагенсодержащих тканей.

Исследовано влияние холода на превращение коллагена свиной шкуры в глютин, а также на физические и химические показатели желатина, полученного кислотным и щелочным способами.

Установлено, что обработка холодом коллагенсодержащих тканей влияет на степень их обводнения, которая снижается с понижением температуры.

Непродолжительная обработка при температурах  $-28$  и  $-196^{\circ}$  не вызывает заметных изменений нативных структурных свойств шкуры при их оценке по величине выплавляемости. Температуры  $-5^{\circ}$  и  $-18^{\circ}$  снижают скорость превращения коллагена в глютин, причем показатель выплавляемости изменяется в сторону уменьшения в зависимости от продолжительности охлаждения.

Найдено, что предварительная ступенчатая обработка свиной шкуры (сначала максимальное обводнение в водном растворе кислоты, а потом замораживание) значительно увеличивает скорость экстракции и выход полезного начала из коллагенсодержащей ткани.

Показано, что обработка шкуры в условиях низких температур практически незначительно влияет на снижение реологических свойств продуктов выплавления, что служит косвенным доказательством достаточной устойчивости коллагена к действию холода.

Рекомендуются способы сохранения желатиндающего сырья при низких температурах.

STUDIES INTO THE INFLUENCE OF LOW AND ULTRALOW TEM-  
PERATURES ON COLLAGEN CONVERSION INTO GELATIN

Gayevoj 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

Collagen conversion into glutin, the physical and chemical indices of the smelting products depend, mostly, on the method of collagen-containing tissues treatment.

We studied the effect of cold on pigskin collagen conversion into glutin, as well as the physical and chemical indices of gelatin produced by the acid and alkaline methods.

Cold treatment of collagen-containing tissues has been established to influence the degree of their hydration, the latter decreasing with temperature lowering.

Short treatment at  $-28^{\circ}\text{C}$  and  $-196^{\circ}\text{C}$  does not cause any significant changes in the native structural properties of pigskin when they are measured by the degree of smeltability. The temperatures of  $-5^{\circ}\text{C}$  and  $-18^{\circ}\text{C}$  reduce the rate of collagen conversion into glutin, the smelting index tending to decrease as affected by refrigeration time.

Preliminary stage treatment of pigskin (first its maximum hydration in an aqueous acid solution and then freezing) has been found to accelerate significantly the rate of extraction and the yield of gelatin from collagen-containing tissues.

Pigskin treatment by low temperatures has been shown to have a slight, if any, effect to cause a decrease in rheological properties of smelting products, which indirectly proves a sufficient stability of collagen towards cold.

Methods have been recommended on the keeping of gelatin-yielding raw materials at low temperatures.

DIE UNTERSUCHUNG DER EINWIRKUNG VON NIEDRIGEN UND ULTRANIEDRIGEN  
TEMPERATUREN AUF DIE UMWANDLUNG DES KOLLAGENS IN GELATINE

E.W.Gajewoj

Allunions-Forschungsinstitut der  
geflügelverarbeitenden Industrie.

D.P.Radkewitsch

Allunions-Forschungsinstitut der  
Fleischwirtschaft

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

Die Umwandlung des Kollagens in Glutin, physikalische und chemische Werte der Ausschmelzungsprodukte hängen hauptsächlich von der Behandlungsweise des kollagenhaltigen Gewebes ab.

Der Einfluß der Kälte auf die Umwandlung des Schweinehautkollagens in Glutin sowie auf physikalische und chemische Werte der mit Hilfe der Säure- und Alkalimethode gewonnenen Gelatine wurde untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die Kältebehandlung des kollagenhaltigen Gewebes seinen Bewässerungsgrad derart beeinflußt, daß derselbe mit der Herabsetzung der Temperatur abnimmt.

Eine kurze Behandlung bei Temperaturen  $-28^{\circ}$  und  $-196^{\circ}\text{C}$  ruft keine deutlichen Veränderungen der nativen Struktureigenschaften der Haut hervor, falls dieselben nach dem Ausschmelzbarkeitswert beurteilt werden. Temperaturen von  $-5^{\circ}$  und  $-18^{\circ}\text{C}$  setzen die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kollagens in Glutin herab, wobei der Ausschmelzbarkeitswert je nach der Abkühlungsdauer abnimmt.

Es wurde gefunden, daß eine Stufenvorbehandlung der Schweinehaut (zunächst maximale Bewässerung in wässriger Säurelösung, nachher Gefrierung) sowohl die Extraktionsgeschwindigkeit, als auch die Gelatineausbeute steigert.

Es wird gezeigt, daß die Behandlung der Häute unter Bedingungen der niedrigen Temperatur praktisch unwesentlich die rheologischen Eigenschaften der Ausschmelzungsprodukte herabsetzt, was als ein indirekter Beweis für genügende Kältebeständigkeit des Kollagens zu betrachten ist.

Einige Verfahren zur Erhaltung der gelatinegebenden Rohstoffe bei niedrigen Temperaturen werden empfohlen.

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES TEMPERATURES BASSES ET ULTRABASSES  
SUR LA CONVERSION DU COLLAGÈNE EN GÉLATINE

E.V. Gajévoï

Institut de Recherches  
Scientifiques de l'Industrie  
du Traitement de Volaille

D.P. Radkevitch

Institut de Recherches  
Scientifiques sur les Viandes

S O M M A I R E

La conversion du collagène en glutine, les indices physiques et chimiques des produits de fusion dépendent principalement du procédé du traitement des tissus contenant le collagène.

Nous avons étudié l'influence du froid sur la conversion du collagène de la peau de porc en glutine et de même sur les indices physiques et chimiques de la gélatine reçue par les procédés acides et alcalis.

On a établi que le traitement des tissus contenant le collagène par le froid influence le degré de leur hydratation qui s'abaisse avec la diminution de la température.

Le traitement de courte durée à  $-28^{\circ}\text{C}$  et  $-196^{\circ}\text{C}$  ne provoque pas des changements visibles dans des propriétés structurales natives de la peau lors de leur estimation d'après le degré de fusion. Les températures de  $-5^{\circ}\text{C}$  et  $-18^{\circ}\text{C}$  diminuent la vitesse de la conversion du collagène en glutine, l'indice de fusion a la tendance de diminuer dépendant de la durée de réfrigération.

On a défini que le traitement étagé préliminaire de la peau de porc (tout d'abord l'hydratation maximum dans la solution aqueuse et puis la congélation) accélère significativement la vitesse de l'extraction et l'issue de la gélatine du tissu contenant le collagène.

On a montré que le traitement de la peau dans les conditions de températures basses a l'influence pratiquement insignifiante sur l'abaissement des propriétés rhéologiques des produits de fusion que prouve indirectement la stabilité suffisante du collagène pour le froid.

On recommande les méthodes de conservation des matières premières donnant la gélatine aux températures basses.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
мясной промышленности, СССР

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ И УЛЬТРАНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР 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

Превращение коллагена в глютин при нагревании в водной среде и физико-химические показатели продуктов выплавления зависят главным образом от способа обработки коллагенсодержащих тканей.

Химические реагенты, применяемые для подготовки такого сырья к экстракции глютина, оказывают влияние в основном на гидролиз полипептидных цепей и на разрыв внутри- и межмолекулярных связей, стабилизирующих структуру коллагена.

При замерзании влаги, содержащейся в различных видах нативной кожной ткани животных в пределах 57-75% от веса, в межклеточных пространствах образуются кристаллы льда, величина которых зависит от скорости охлаждения. Возникающая при этом деструкция элементов ткани обусловлена механическими изменениями, связанными как с большим давлением замерзающей влаги, так и с увеличением внутритканевой концентрации электролитов /1-3/. Эти воздействия обуславливают изменения физико-химических свойств животной ткани, которые обычно усиливаются при продолжительной обработке холодом /4-8/.

Вопрос действия замораживания на белки и структуру коллагенсодержащих тканей мало изучен /9/. Отсутствуют сведения об оптимальных температурах при консервировании такого сырья замораживанием, хотя этот способ, наряду с высушиванием, обработкой хлористым натрием или известью, в ряде случаев находит применение /10/.

Целью проведенных экспериментов было изучение влияния низких и ультранизких температур на процесс превращения коллагена в желатин и на физико-химические показатели продуктов выплавления.

Объектом исследований служила свиная кожная ткань, освобожденная от прирезей жира, обезволенная и измельченная на квадраты, размером 30 x 30 мм.

Образцы весом 800-1000 г замораживали в специальных камерах ВНИИ холодильной промышленности в течение 15 суток при температурах -5; -18 и -28°, а также хранили в течение длительного периода (до 4 мес.) при температурах -5 и -18°.

Замораживание при температуре  $-196^{\circ}$  осуществляли в жидком азоте в условиях, исключающих контакт с хладагентом.

Желатин получали кислотным и щелочным способами. В первом случае подготовку сырья к экстракции проводили в 0,25%-ном водном растворе соляной кислоты в течение 8 час. при температуре  $16-18^{\circ}$  и отношении массы сырья к объему электролита 1:3. Кроме этого, проводили кислотнo-термическую обработку, сущность которой заключалась в следующем. Образцы нативного сырья обводняли в 0,25%-ной соляной кислоте (при указанных выше режимах), а затем замораживали и хранили при температуре  $-5^{\circ}$ . В определенные сроки (через 2, 4 и 6 мес.) их дефростировали и промывали в проточной холодной воде до достижения рН сырья 5,8-6,2.

При получении желатина известковым способом опытную партию сырья замораживали и хранили в течение 2 мес. при температуре  $-5^{\circ}$ . Подготовка структуры коллагена в известковой суспензии ( $\text{CaO}$  - 16,5 г/л; уд. вес - 1,014; рН = 13,0 - 13,5) после дефростации проводили в течение месяца при температуре  $16-18^{\circ}$  и ЖК 1,0, сменяя известковый раствор через каждые 5 суток. Отбор проб от образцов для получения желатина производили в эти же сроки. Этому предшествовала нейтрализация сырья в течение 4 час. 5%-ным водным раствором соляной кислоты и промывка холодной водой до рН около 6,0.

В дальнейшем, независимо от способа подготовки, сырье подвергали четырехфракционной водной экстракции соответственно при температурах  $60; 70; 80$  и  $90^{\circ}$  при ЖК 1,0 до концентрации сухих веществ в бульоне около 5%. Полученные бульоны консервировали сернистой кислотой, фильтровали через хлопково-целлюлозную массу, охлаждали, желатинировали и высушивали в противоточной канальной сушилке при температуре воздуха, поступающего в канал,  $40-50^{\circ}$ , выходящего из него  $20-25^{\circ}$  и скорости 2,4 - 4 м/сек.

При подготовке сырья к выварке желатина определяли степень обводнения сырья в процентах к абсолютно сухим веществам кожной ткани. Об изменениях внутренней структуры коллагена и его разрыхлении судили по выплавляемости, которая находится в зависимости от скорости конверсии коллагена в глютин. За показатель выплавляемости принимали количество желатина в граммах, вывариваемое из одного килограмма сырья в течение 3 час. при температуре  $60^{\circ}$  по формуле:

$$B = \frac{Q \cdot K}{G (100 - w)t}$$

где  $B$  - выплавляемость желатина, г/кг·час;

$Q$  - вес бульона, г;

$K$  - концентрация бульона в пересчете на абсолютно сухое вещество, %;

$G$  - масса сырья, кг;

$w$  - содержание влаги в сырье, %;

$t$  - продолжительность экстракции, час.

Путем расчета находили также общую средневзвешенную выплавляемость первых двух фракций желатина и его выход.

В готовом продукте определяли основные физические показатели: вязкость 17,75%-ного раствора при 40° в °Э, температуру плавления (°С), крепость студня (г) и др. /10/.

Результаты опытов, показывающие влияние кратковременного воздействия низких температур на степень обводнения сырья, скорость конверсии коллагена в глютин и физико-химические показатели желатина, приведены в табл. 1. Наибольшую степень обводнения можно отметить у образцов, которые охлаждали до температуры -5°. Причем она фактически мало (+ 1%) отличается от максимальной степени обводнения нативного сырья в 25%-ном растворе соляной кислоты.

Таблица 1

Влияние кратковременного действия низких температур на степень обводнения кожной ткани, скорость конверсии коллагена в глютин и физико-химические показатели желатина

Температура обработки, °С	Степень обводнения кожной ткани, % к абс. сух. вещ-ву	Выплавляемость через 3 часа при температуре 60°, г/кг·час	Выход желатина, % к исходному весу сырья	Физико-химические показатели желатина				
				pH 1%-ного раствора	содержание влаги, %	содержание золь, %	вязкость 17,75%-ного раствора при 40° °Э	температура плавления студня, °С
-5(15сут.)	316,5	53,0	18,0	5,8±0,1	10,0	0,29	17,0	34,1
-18(15сут.)	304,4	52,0	20,0	6,1±0,1	11,5	0,31	16,0	33,6
-28(15сут.)	306,0	62,0	19,0	6,0±0,1	11,1	0,39	17,0	34,2
-196(2 сут.)	305,9	61,4	19,0	6,4±0,1	11,2	0,5	15,0	32,9

Выплавляемость глютина из сырья, замороженного при температурах -5 и -18°, мало различается по своему значению и повышается при охлаждении сырья до более низких температур.

Подобное явление можно, вероятно, объяснить различной деформацией коллагена при этих температурах, обусловленной, по-видимому, видом кристаллообразования. Выход желатина и его физические показатели при кратковременном действии низких и ультранизких температур лишь незначительно отличаются.

Результаты, приведенные в табл. 2, позволяют считать, что величина выплавляемости снижается в зависимости от продолжительности воздействия низких температур. Аналогичная картина, хотя и менее выраженная, наблюдается и при общей оценке реологических показателей желатина.

Таблица 2

Влияние длительного охлаждения кожной ткани на скорость конверсии коллагена в глютин, выход желатина и его физико-химические показатели

Продолжительность обработки и температура	рН сырья	Выплавляемость через 3 часа при температуре 60°, г/кг·час	Выход желатина к исходному весу сырья, %	Физико-химические показатели желатина				
				рН 1%-ного раствора	содержание влаги, %	содержание золы, %	вязкость 17,75%-ного раствора при 40°, °Э	крепость студня, г
-5° 2 мес.	6,2±0,1	55,3	19,0	5,9±0,1	12,8	0,6	17,0	3480
4 мес.	6,4±0,1	50,8	20,0	6,1±0,1	11,1	0,3	13,0	2870
2 мес.	6,4±0,1	56,3	20,0	6,4±0,1	12,8	0,3	17,0	2850
-18° 4 мес.	6,1±0,1	53,7	18,0	6,4±0,1	11,7	0,4	14,0	2680

Оценивая результаты, представленные в табл. 3, можно установить положительное влияние предварительного обводнения сырья в кислой среде и последующей обработки холодом на увеличение скорости растворения коллагена.

Таблица 3

Влияние кислотно-термической обработки свиной кожной ткани на превращение коллагена в глютин и физико-химические показатели желатина

Продолжительность хранения, мес.	рН сырья перед экстракцией	Выплавляемость через 3 часа при температуре 60°, г/кг·час	Выход желатина, % к исходному весу сырья	Физико-химические показатели желатина					
				рН 1%-ного раствора	содержание влаги, %	содержание золы, %	вязкость 17,75%-ного раствора при 40°, °Э	температура плавления студня, °С	крепость студня, г
2	6,2±0,1	88,6	22,0	5,8±0,1	14,0	0,27	13,1	32,1	3500
4	6,0±0,1	131,9	24,0	5,8±0,1	11,8	0,31	15,9	33,7	2450
6	6,0±0,1	96,0	21,0	5,8±0,1	11,3	0,31	18,5	34,7	2370

Такой способ обработки в значительной мере предохраняет коллаген от потери влаги, что является одним из важных факторов при подготовке сырья к экстракции глютина.

Ускорению конверсии способствует, вероятно, также более значительная морфологическая деструкция обводненной ткани, обусловленная переходом влаги при охлаждении в кристаллическое состояние. Большая скорость перехода коллагена в раствор позволяет избежать термоллиза, который в значительной мере связан с продолжительностью действия тепла.

Оптимальный выход продукта при этом удается получить при

сроке хранения до 4 мес. В дальнейшем, вероятно в результате брадигидролиза элементов кожной ткани в кислой среде, имеют место некоторые потери белка при промывке сырья перед экстракцией глютина до необходимых значений pH.

Так как при обработке холодом, в процессе кристаллообразования влаги возможно имеет место топоморфологическое разрыхление кожной ткани, было целесообразно проследить влияние низкой температуры на процесс известкования, который связан главным образом также с разделением коллагеновых волокон на отдельные элементы.

Таблица 4

Изменение средневзвешенного показателя выплавляемости первых двух фракций глютина в зависимости от продолжительности процесса

Продолжительность процесса зольения, сутки	5	10	15	20	25	30
Вид сырья						
Нативная ткань	14,0	20,0	42,0	27,0	29,0	29,0
Кожная ткань после хранения в течение 2 мес. при температуре $-5^{\circ}$	19,0	23,0	21,0	20,0	18,0	19,0

Как видно из табл. 4, предварительная обработка сырья холодом лишь в первые сутки оказывает некоторое влияние на увеличение величины выплавляемости. В целом она как при сравнении максимальных величин выплавляемости, так и в зависимости от продолжительности процесса большая для случая конверсии коллагена нативной ткани в глютин.

Таблица 5

Сравнительная оценка качества желатина, полученного после известковой обработки из нативной и замороженной кожной ткани

Продолжительность процесса зольения, сутки	pH 1%-ного раствора	Содержание влаги, %	Содержание зола, %	Вязкость 17,75%-ного р-ра при $40^{\circ}$ , $\text{сЭ}$	Температура плавления студня, $^{\circ}\text{C}$	Крепость студня, г
5 нативная обработанная холодом	$5,9 \pm 0,1$	16,4	0,9	15,2	33,9	2900
	$6,2 \pm 0,1$	14,2	0,9	12,5	31,5	2200
25 нативная обработанная холодом	$5,9 \pm 0,1$	14,8	2,15	25,6	34,1	3200
	$5,8 \pm 0,1$	12,6	1,05	13,5	32,7	2900

Имеющие место в обоих случаях (с увеличением продолжительности обработки), снижение средневзвешенной выплавляемости связано с установлением равновесия системы белок-известь, а также с влиянием ионов кальция, которые, образуя коллагенаты кальция, упрочняют структуру коллагена. Результаты, приведенные в табл. 5, показывают, что предварительная обработка сырья холодом несколько снижает также и реологические свойства желатина.

## В Ы В О Д Ы

1. Обработка холодом коллагенсодержащих тканей влияет на степень их обводнения, которая снижается с понижением температуры.

2. Непродолжительная обработка при температурах  $-28$  и  $-196^{\circ}$  не вызывает заметных изменений нативных свойств кожной ткани при оценке их по величине выплавляемости. Температуры  $-5$  и  $-18^{\circ}$  снижают скорость превращения коллагена в глютин, причем показатель выплавляемости изменяется в сторону уменьшения в зависимости от продолжительности охлаждения.

Предварительная ступенчатая обработка свиной кожной ткани - сначала максимальное обводнение в водном растворе кислоты, а потом замораживание - значительно ускоряет скорость экстракции и выход полезного начала из коллагенсодержащей ткани.

3. Обработка кожной ткани в условиях низких температур практически незначительно влияет на снижение реологических свойств продуктов выплавления, что свидетельствует о достаточной устойчивости коллагена к действию холода.

4. Замораживание мягкого коллагенсодержащего сырья при температуре  $-5^{\circ}$  увеличивает, вероятно, структурную прочность коллагена и не ускоряет щелочного способа получения желатина.

5. При сохранении свиной кожной ткани в течение длительного времени рационально использовать температуру  $-5^{\circ}$ , так как более низкие температуры не позволяют достигнуть положительного технологического эффекта при получении желатина кислотным способом.

Одним из возможных способов сохранения сырья в течение 4 мес. можно считать кислотно-термическое консервирование свиной кожной ткани: максимальное обводнение в 0,25%-ном водном растворе соляной кислоты в течение 8 час. при соотношении массы сырья к объему электролита 1:3 и температуре  $16-18^{\circ}$ , а затем замораживание при температуре минус  $2-5^{\circ}$ .

Такой способ обработки интенсифицирует процесс получения желатина, главным образом скорость экстракции при фракционировании глютина, а также увеличивает выход продукта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Граевский Э.Я. "Природа", 5, 1948.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии, Изд. "Химия", М., 1964.
3. Лав Р.М., Элериэн М.К. "Холод.техн.", 6, 1963.
4. Быстров С. "Мясн. индуст. СССР", 7, 1938.
5. Головкин Н. и Шаган О. "Холод.техн.", 6, 1958.
6. Адуцкевич В. "Мясн. индуст. СССР", 6, 1960.
7. Горбатов В.М., Манербергер А.А. Применение холода в мясной промышленности, Пищепромиздат, 1963.
8. Павловский П.Е. Сб. "Пищ. пром-сть" (мясная и птицеперерабатывающая), 2, 1963.
9. Чернов В.Н., Павлов С.А., Лечицкий И.М., Шестакова И.С. Курс технологии кожи, ч. 1, Гос.науч.-техн. изд-во текстильной, легкой и полиграфич. пром-сти, М-Л, 1946.
10. Вирник Д.И., Власов А.П., Таланцев Д.З., Хохлова З.В. Технология производства клея и желатина. Пищепромиздат, 1963.