

COLLAGEN STRUCTURE MODIFICATION WITH ALKALINE-SALT TREATMENT

O.O. BABLOYAN, Yu.L. SHISHKIN, V.M. GORBATOV

VNIIIMP, Moscow, USSR

A modification of derma collagen structure of beef cattle as effected with alkaline or salt ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) treatment has been studied under the conditions necessary for raw material preparation for gelatine melting and solubilizing at room temperature in order to get collagen solubilization products (CSP).

It is shown that there is a good agreement among melting, solubilization in acetic acid, a change in the electronmicroscopic pattern of fibrils and thermographic parameters of cattle derma.

Three types of thermograms of native and treated collagen of cattle derma - different both qualitatively and quantitatively - have been obtained, which correspond to three physicochemical modifications of protein and have the following thermal characteristics:

- modification I corresponds to native or slightly changed hydrated collagen; derma is cooked in two stages at  $60\text{--}110^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$ );

- modification II corresponds to the stage of collagen preparation for gelatine melting; derma is cooked in one stage at  $50\text{--}75^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \approx 25^\circ\text{C}$ ), i.e. starting at  $10^\circ\text{C}$  lower as compared to modification I;

- modification III corresponds to the stage of collagen preparation for CSP production; derma is cooked at  $38\text{--}64^\circ\text{C}$ , i.e. starting at  $20^\circ\text{C}$  lower as compared to modification I, the temperature range being as in case of modification II ( $\Delta T \approx 25^\circ\text{C}$ ).

The results obtained can be used to objectively evaluate the "doneness" of collagen structure during raw material chemical treatment in gelatine production and molecularly-dispersed collagen, as well as in protein sausages casings manufacture.

LA MODIFICATION DE LA STRUCTURE DU COLLAGENE A LA TRAITEMENT D'ALCALI ET DE SEL

O.O. BABLOIAN, U.L. CHICHKIN, V.M. GORBATOV

VNIIIMP, Moscou, URSS

On a étudié la modification de la structure du collagène du derme du gros bétail à la traitement d'alcali et de sel ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) aux régimes qui sont nécessaires à la préparation des matières pour la fabrication de la gélatine et pour la dissolubilité en acide acétique à la température ambiante pour la réception des composants de la dissolubilité du collagène.

Il y a une conformité étroite de la fabrication, de la dissolubilité en acide acétique, du changement de l'image électronique-microscopique des fibrilles et des paramètres thermographiques de la cuisson du derme du gros bétail.

On a trouvé trois types différents des thermogramme du collagène peu changé irrigué du derme du gros bétail qui correspondent à trois modifications physiques et chimiques des protéines aux caractéristiques thermiques suivantes:

- modification I - correspond au collagène peu changé irrigué; le derme subit la cuisson à deux stades des températures dès  $60$  à  $110^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$ );

- modification II - correspond à la préparation du collagène pour la fabrication de la gélatine; le derme subit la cuisson à un stade aux températures qui sont plus bas au commencement à  $10^\circ\text{C}$  que celles de la modification I et qui sont dès  $50$  à  $75^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \approx 25^\circ\text{C}$ );

- modification III - correspond à la préparation du collagène pour la fabrication des composants de la dissolubilité du collagène: le derme cuit aux températures qui sont plus bas à  $20^\circ\text{C}$  que celles de la modification I et qui sont dès  $38$  à  $64^\circ\text{C}$ , mais en même intervalle des températures ( $\Delta T \approx 25^\circ\text{C}$ ) que la modification II.

Les résultats obtenus peuvent être employé pour l'évaluation de la structure du collagène aux procédés chimiques de la traitemennt des composants pour la fabrication de la gélatine et des boyaux de protéines pour les saucissons.

# A 14:2

## MODIFIKATION DER KOLLAGENSTRUKTUR UNTER DER EINWIRKUNG VON ALKALI-SALZ-BEHANDLUNGEN

O.O. BABLOJAN, Yu.L. SCHISCHKIN, W.M. GORBATOW

WNIIMP, Moskau, UdSSR

Die Modifikation der Kollagenstruktur im Rinderderma unter der Einwirkung von Alkali-Salz-Behandlungen ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wurde unter Bedingungen untersucht, die für die Vorbereitung von Rohstoffen zum Gelatineausschmelzen und zur Auflösung bei Zimmertemperatur notwendig sind, um Produkte der Kollagenauflösung zu gewinnen.

Es wurde gezeigt, daß es unter der Ausschmelzbarkeit, Auflösung in der Essigsäure, Veränderung des elektronenmikroskopischen Bildes von Myofibrillen und den thermographischen Parametern der Rinderdermakochung eine gute Korrelation besteht. Es wurden drei qualitativ und quantitativ unterschiedliche Thermogrammtypen des rohen und behandelten Kollagens von Rinderderma erhalten, die drei physikal-chemischen Eiweißmodifikationen mit folgenden thermischen Charakteristika entsprechen:

- die Modifikation I entspricht dem rohen oder wenig veränderten gewässerten Kollagen; das Derma wird nach einem zweistufigen Mechanismus im Temperaturbereich von 60 bis  $110^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \sim 50^\circ\text{C}$ ) gekocht;
- die Modifikation II entspricht der Stufe der Vorbereitung von Kollagen zum Gelatineausschmelzen; das Derma wird nach einem einstufigen Mechanismus bei Temperaturen, deren Anfang um  $10^\circ\text{C}$  niedriger als bei der Modifikation I liegt, im Temperaturbereich von 50 bis  $75^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \sim 25^\circ\text{C}$ ) gekocht;
- die Modifikation III entspricht der Stufe der Vorbereitung von Kollagen zur Gewinnung von Produkten der Kollagenauflösung; das Derma wird bei den Temperaturen, die um  $20^\circ\text{C}$  niedriger als bei der Modifikation I anfangen, im Temperaturbereich von 38 bis  $64^\circ\text{C}$ , d.h. in demselben Bereich wie bei der Modifikation II ( $\Delta T \sim 25^\circ\text{C}$ ), gekocht.

Die erhaltenen Ergebnisse können bei der chemischen Behandlung von Rohstoffen zur objektiven Bewertung "der Bereitschaft" der Kollagenstruktur zur Produktion von Gelatine, molekular-dispergierter Kollagenlösung sowie Wursthüllen aus Eiweißstoffen ausgenutzt werden.

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТИЕМ ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ ОБРАБОТОК

О.О. Баблоян, Ю.Л. Шишкін, В.М. Горбатов

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР

Исследована модификация структуры коллагена дермы крупного рогатого скота под воздействием щелочно-солевых ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) обработок при режимах, необходимых для подготовки сырья к выплавлению желатина и растворению в уксусной кислоте при комнатной температуре с целью получения продуктов растворения коллагена (ПРК).

Показано, что между выплавляемостью, растворимостью в уксусной кислоте, изменением электронномикроскопической картины фибрилл и термографическими параметрами сваривания дермы КРС имеется хорошее соответствие. Получены три качественно и количественно различные типы термограмм нативного и обработанного коллагена дермы КРС, отвечающие трем физико-химическим модификациям белка, со следующими термическими характеристиками:

- модификация I - соответствует нативному или малоизмененному обводненному коллагену; дерма претерпевает сваривание по двухстадийному механизму температур от 60 до  $110^\circ\text{C}$  ( $T = 50^\circ\text{C}$ );
- модификация II - соответствует стадии подготовки коллагена к выплавлению желатина, начинающейся при температурах, на  $10^\circ\text{C}$  ниже модификации I, в диапазоне от 50 до  $75^\circ\text{C}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ );
- модификация III - соответствует стадии подготовки коллагена к получению ПРК; дерма сваривается при температурах, начинающихся на  $20^\circ\text{C}$  ниже модификации I, в диапазоне от 38 до  $64^\circ\text{C}$ , но в том же интервале температур ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), что и модификация II.

Полученные результаты могут быть использованы для объективной оценки "готовности" структуры коллагена в процессах химической обработки сырья при производстве желатина и молекулодиспергированного раствора коллагена, а также при получении белковых колбасных оболочек.

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ ОБРАБОТОК

О.О.Баблоян, Ю.Л.Шишкун, В.М.Горбатов

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР

Успехи в использовании коллагенсодержащего сырья для пищевых и медицинских целей в последние годы в значительной мере связаны с модификацией структуры коллагена под воздействием различных обработок.

В СССР наибольшее распространение получил метод химической модификации коллагена путем щелочно-солевой обработки коллагенсодержащего сырья /1, 2/. В зависимости от концентрации щелочи (в присутствии нейтральной соли) и продолжительности ее воздействия на коллагенсодержащее сырье (дерму шкур, сухожилия, деминерализованные кости) удается в течение 1-2 суток вызвать такие изменения коллагена, которые обеспечивают получение белковых колбасных оболочек, пищевого желатина и продуктов растворения коллагена (ПРК), сохранивших трехспиральную структуру, путем экстракции белка в 0,2-1,0 м уксусной кислоте при комнатной температуре.

Щелочно-солевая обработка приводит к разрыву внутри- и межмолекулярных поперечных связей и снижению температуры сваривания коллагена, возрастанию числа основных и кислотных групп, уменьшению содержания дикарбоновых кислот, снижению содержания гликопротеинов и почти полному разрушению и удалению кислых полисахаридов. Содержание оксипролина в коллагене в результате щелочно-солевой обработки практически не изменяется (12,8-13,5%). Варьируя режим щелочно-солевой обработки, химические потери коллагена можно свести до минимума (2-5%).

Исследования коллагена в процессе его превращения в желатин, в растворимое состояние и реконституцию из растворов в форме волокнистых и пленочных структур производились преимущественно физико-химическими методами /3, 4, 5/. В данной работе приводятся некоторые результаты изучения модификации структуры коллагена под воздействием щелочно-солевых обработок методами термографии и электронной микроскопии.

Исследования проводили на коллагеновых препаратах, подготовленных следующим образом:

- а) шпальт-коллаген шкуры крс толщиной 4 мм;
- б) шпальт-коллаген, подвергнутый в течение 24 часов щелочно-солевой обработке в растворе, содержащем  $\text{NaOH}$  50 г/л и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  140 г/л, нейтрализации и промывке от солей;
- в) шпальт-коллаген, подвергнутый в течение 48 часов щелочно-солевой обработке в растворе  $\text{NaOH}$  100 г/л и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  140 г/л, нейтрализации и промывке от солей;
- г) продукты растворения коллагена, полученные после щелочно-солевой обработки по варианту "в" при комнатной температуре в 0,2 м уксусной кислоте.

Термограммы снимали на специально сконструированной установке для дифференциально-термического анализа под давлением 2,5 ати с целью расширения диапазона измеряемых температур обводненного коллагена /6/.

В термографических анализах коллагена температуру усадки (сваривания) не определяют. Вместо этого устанавливают три температуры, которые в совокупности характеризуют процесс сваривания: начала процесса ( $T_1$ ), температуру, при которой скорость процесса максимальна ( $T_2$ ) и окончания процесса ( $T_3$ ). Эти температуры отмечают по кривой нагревания образца, а моменты времени, отвечающие началу процесса, его максимальной скорости и окончания - по дифференциальной кривой, на которой во время фазового превращения, происходящего в образце, записывается пик теплопоглощения. Дифференциальная кривая отклоняется от базовой линии в момент начала теплового процесса и возвращается к базовой линии в момент его окончания. Крайняя точка этого отклонения (т.е. вершина пика) отвечает моменту достижения максимальной скорости теплопоглощения в исследуемом образце.

Расшифровку термограмм образцов коллагена, подготовленных по вариантам а, б, в и г, и установление термографических критериев модификации структуры коллагена под воздействием ще-

# A 14:2

## MODIFIKATION DER KOLLAGENSTRUKTUR UNTER DER EINWIRKUNG VON ALKALI-SALZ-BEHANDLUNGEN

O. O. BABLOJAN, Yu. L. SCHISCHKIN, W. M. GORBATOW

WNIIMP, Moskau, UdSSR

Die Modifikation der Kollagenstruktur im Rinderderma unter der Einwirkung von Alkali-Salz-Behandlungen ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wurde unter Bedingungen untersucht, die für die Vorbereitung von Rohstoffen zum Gelatineausschmelzen und zur Auflösung bei Zimmertemperatur notwendig sind, um Produkte der Kollagenauflösung zu gewinnen.

Es wurde gezeigt, daß es unter der Ausschmelzbarkeit, Auflösung in der Essigsäure, Veränderung des elektronenmikroskopischen Bildes von Myofibrillen und den thermographischen Parametern der Rinderderma-Kochung eine gute Korrelation besteht. Es wurden drei qualitativ und quantitativ unterschiedliche Thermo-grammtypen des rohen und behandelten Kollagens von Rinderderma erhalten, die drei physikalisch-chemischen Eiweißmodifikationen mit folgenden thermischen Charakteristika entsprechen:

- die Modifikation I entspricht dem rohen oder wenig veränderten gewässerten Kollagen; das Derma wird nach einem zweistufigen Mechanismus im Temperaturbereich von 60 bis  $110^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \sim 50^\circ\text{C}$ ) gekocht;
- die Modifikation II entspricht der Stufe der Vorbereitung von Kollagen zum Gelatineausschmelzen; das Derma wird nach einem einstufigen Mechanismus bei Temperaturen, deren Anfang um  $10^\circ\text{C}$  niedriger als bei der Modifikation I liegt, im Temperaturbereich von 50 bis  $75^\circ\text{C}$  ( $\Delta T \sim 25^\circ\text{C}$ ) gekocht;
- die Modifikation III entspricht der Stufe der Vorbereitung von Kollagen zur Gewinnung von Produkten der Kollagenauflösung; das Derma wird bei den Temperaturen, die um  $20^\circ\text{C}$  niedriger als bei der Modifikation I anfangen, im Temperaturbereich von 38 bis  $64^\circ\text{C}$ , d.h. in demselben Bereich wie bei der Modifikation II ( $\Delta T \sim 25^\circ\text{C}$ ), gekocht.

Die erhaltenen Ergebnisse können bei der chemischen Behandlung von Rohstoffen zur objektiven Bewertung "der Bereitschaft" der Kollagenstruktur zur Produktion von Gelatine, molekular-dispergierter Kollagenauflösung sowie Wursthüllen aus Eiweißstoffen ausgenutzt werden.

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ ОБРАБОТОК

О. О. Баблоян, Ю. Л. Шишкін, В. М. Горбатов

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР

Исследована модификация структуры коллагена дермы крупного рогатого скота под воздействием щелочно-солевых ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) обработок при режимах, необходимых для подготовки сырья к выплавлению желатина и растворению в уксусной кислоте при комнатной температуре с целью получения продуктов растворения коллагена (ПРК).

Показано, что между выплавляемостью, растворимостью в уксусной кислоте, изменением электронномикроскопической картины фибрill и термографическими параметрами сваривания дермы КРС имеется хорошее соответствие. Получены три качественно и количественно различные типы термограмм нативного и обработанного коллагена дермы КРС, отвечающие трем физико-химическим модификациям белка, со следующими термическими характеристиками:

- модификация I - соответствует нативному или малоизмененному обводненному коллагену; дерма претерпевает сваривание по двухстадийному механизму температур от 60 до  $110^\circ\text{C}$  ( $T = 50^\circ\text{C}$ );
- модификация II - соответствует стадии подготовки коллагена к выплавлению желатина; дерма претерпевает сваривание по одностадийному механизму при температурах, начинающихся на  $10^\circ\text{C}$  ниже модификации I, в диапазоне от 50 до  $75^\circ\text{C}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ );
- модификация III - соответствует стадии подготовки коллагена к получению ПРК; дерма сваривается при температурах, начинающихся на  $20^\circ\text{C}$  ниже модификации I, в диапазоне от 38 до  $64^\circ\text{C}$ , но в том же интервале температур ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), что и модификация II.

Полученные результаты могут быть использованы для объективной оценки "готовности" структуры коллагена в процессах химической обработки сырья при производстве желатина и молекулярно-диспергированного раствора коллагена, а также при получении белковых колбасных оболочек.

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ ОБРАБОТОК

О.О. Баблоян, Ю.Л. Шишкин, В.М. Горбатов

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР

Успехи в использовании коллагенсодержащего сырья для пищевых и медицинских целей в последние годы в значительной мере связаны с модификацией структуры коллагена под воздействием различных обработок.

В СССР наибольшее распространение получил метод химической модификации коллагена путем щелочно-солевой обработки коллагенсодержащего сырья /1, 2/. В зависимости от концентрации щелочи (в присутствии нейтральной соли) и продолжительности ее воздействия на коллагенсодержащее сырье (дерму шкур, сухожилия, деминерализованные кости) удается в течение 1-2 суток вызвать такие изменения коллагена, которые обеспечивают получение белковых колбасных оболочек, пищевого желатина и продуктов растворения коллагена (ПРК), сохранивших трехспиральную структуру, путем экстракции белка в 0,2-1,0 м уксусной кислоте при комнатной температуре.

Щелочно-солевая обработка приводит к разрыву внутри- и межмолекулярных поперечных связей и снижению температуры сваривания коллагена, возрастанию числа основных и кислотных групп, уменьшению содержания дикарбоновых кислот, снижению содержания гликопротеинов и почти полному разрушению и удалению кислых полисахаридов. Содержание оксипролина в коллагене в результате щелочно-солевой обработки практически не изменяется (12,8-13,5%). Варьируя режим щелочно-солевой обработки, химические потери коллагена можно свести до минимума (2-5%).

Исследования коллагена в процессе его превращения в желатин, в растворимое состояние и реконституцию из растворов в форме волокнистых и пленочных структур производились преимущественно физико-химическими методами /3, 4, 5/. В данной работе приводятся некоторые результаты изучения модификации структуры коллагена под воздействием щелочно-солевых обработок методами термографии и электронной микроскопии.

Исследования проводили на коллагеновых препаратах, подготовленных следующим образом:

- а) шпальт-коллаген шкуры крс толщиной 4 мм;
- б) шпальт-коллаген, подвергнутый в течение 24 часов щелочно-солевой обработке в растворе, содержащем  $\text{NaOH}$  50 г/л и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  140 г/л, нейтрализации и промывке от солей;
- в) шпальт-коллаген, подвергнутый в течение 48 часов щелочно-солевой обработке в растворе  $\text{NaOH}$  100 г/л и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  140 г/л, нейтрализации и промывке от солей;
- г) продукты растворения коллагена, полученные после щелочно-солевой обработки по варианту "в" при комнатной температуре в 0,2 м уксусной кислоте.

Термограммы снимали на специально сконструированной установке для дифференциально-термического анализа под давлением 2,5 ати с целью расширения диапазона измеряемых температур обработанного коллагена /6/.

В термографических анализах коллагена температуру усадки (сваривания) не определяют. Вместо этого устанавливают три температуры, которые в совокупности характеризуют процесс сваривания: начала процесса ( $T_1$ ), температуру, при которой скорость процесса максимальна ( $T_2$ ) и окончания процесса ( $T_3$ ). Эти температуры отмечают по кривой нагревания образца, а моменты времени, отвечающие началу процесса, его максимальной скорости и окончания - по дифференциальной кривой, на которой во время фазового превращения, происходящего в образце, записывается пик теплопоглощения. Дифференциальная кривая отклоняется от базовой линии в момент начала теплового процесса и возвращается к базовой линии в момент его окончания. Крайняя точка этого отклонения (т.е. вершина пика) отвечает моменту достижения максимальной скорости теплопоглощения в исследуемом образце.

Расшифровку термограмм образцов коллагена, подготовленных по вариантам а, б, в и г, и установление термографических критериев модификации структуры коллагена под воздействием ще-

## A14: 4

лочно-солевых обработок производились путем сопоставления данных термограмм с данными по электронной микроскопии, а также выплавляемости желатина и растворимости в уксусной кислоте тех же объектов. Полученные результаты представлены на рисунке и обобщены в таблице.

Как видно из рис. (термограмма-а), процесс сваривания исходного необработанного коллагена начинался при  $60^{\circ}\text{C}$  и достигал максимальной скорости при  $69^{\circ}\text{C}$ . После теплового эффекта при  $60-69^{\circ}\text{C}$  следует второй эффект при  $75-86^{\circ}\text{C}$ , а возврат дифференциальной кривой к базовой линии, т.е. окончание процесса сваривания происходит при  $110^{\circ}\text{C}$ .

Общий вид дифференциальной кривой с двумя явно выраженными максимумами при  $69$  и  $86^{\circ}\text{C}$  позволил сделать заключение о том, что процесс сваривания исходного коллагена протекал в две стадии, одна из которых охватывала область температур  $60-75^{\circ}\text{C}$ , а вторая -  $75-110^{\circ}\text{C}$ . Обращает на себя внимание значительный интервал сваривания необработанного коллагена ( $50^{\circ}\text{C}$ ). Соответственно двум стадиям сваривания его можно разделить на два подинтервала  $15$  и  $35^{\circ}\text{C}$ . Отсюда видно, что вторая стадия сваривания протекала в значительно более широком температурном интервале, чем первая. Коэффициент асимметрии пиков сваривания, рассчитываемой по соотношению:

$$K = \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} = 1,9 \text{ (см.таблицу)}$$

Сравнение термограмм модифицированного коллагена в зависимости от интенсивности щелочно-солевой обработки позволяет отметить следующую закономерность:

1. На стадии подготовки коллагена к выплавлению желатина (термограмма-б) двухстадийный механизм сваривания преобразуется в одностадийный, чему на термограмме соответствует одинарный тепловой эффект сваривания  $50-60-75^{\circ}\text{C}$ . Температуры начала и максимальной скорости протекания процесса сваривания поникаются на  $10^{\circ}\text{C}$ , а интервал сваривания сужается до  $25^{\circ}\text{C}$ . Указанные параметры сваривания могут служить термографическим критерием "готовности" структуры коллагена дермы к выплавлению желатина или к механическому разволокнению для получения искусственных колбасных оболочек типа "белковин". Коэффициент асимметрии пика сваривания снижается с  $1,9$  до  $1,5$ .

2. На стадии подготовки структуры коллагена к растворению (термограмма-в) происходит дальнейшее понижение температур сваривания в среднем на  $10^{\circ}\text{C}$  по сравнению с вариантом-б, и на  $22^{\circ}\text{C}$ , по сравнению с исходным коллагеном (вариант-а), при этом интервал сваривания практически не изменяется ( $26^{\circ}\text{C}$ ). Термографические параметры теплового эффекта сваривания:  $38-51-64^{\circ}\text{C}$ . Пик сваривания становится полностью симметричным ( $K=1,0$ ).

3. Продукты растворения коллагена (термограмма-г) имеют самые низкие температуры процесса сваривания, так как тепловой эффект наблюдается при  $36-46-56^{\circ}\text{C}$ , и наименьший интервал сваривания ( $20^{\circ}\text{C}$ ) с симметричным пиком ( $K=1,0$ ).

В таблице представлены термографические параметры рассмотренных образцов коллагена вместе с данными по выплавляемости желатина и растворимостью в уксусной кислоте.

Таблица

Вари- анты обра- боток	Термографические параметры сваривания, $^{\circ}\text{C}$				$K = \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}$	Визуально опред. темпе- ратура свари- вания, $^{\circ}\text{C}$	Выплавляемость желатина, %	Растворимость в 0,5 м уксус- ной кислоте, %
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_3 - T_1$				
а	60	69	75	15	50	1,9	65	5
	75	86	110	35				
б	50	60	75	25	1,5	55	46	10
в	38	51	64	26	1,0	44	98	94
г	36	46	56	20	1,0	41	100	100

Наиболее важное заключение, которое можно сделать из совокупного рассмотрения приведенных данных, а также электронных микрофотографий фибрилл коллагена тех же образцов, состоит в следующем:

- между выплавляемостью желатина, характеризующей степень разрыхления белка, электронномикроскопическими изображениями фибриллярной структуры коллагена и термографическими параметрами процесса его сваривания имеется однозначное соответствие, заключающееся в понижении гидротермической стабильности коллагена по мере возрастания степени щелочного разрыхления его структуры;

- понижение гидротермической стабильности коллагена выражается в переходе от двухстадийного сваривания к одностадийному, в понижении температур сваривания и сокращении температурного интервала процесса сваривания ( $T_3 - T_1$ ). При этом поперечно-исчерченные фибриллы исходного коллагена с диаметром в несколько сот ангстрем (600 - 800) постепенно выравниваются по своей электронной плотности и распадаются на субфибриллы, лишенные характерной исчерченности. Диаметр субфибрилл колеблется в пределах нескольких десятков (50-100) ангстрем;

- термографические параметры процесса сваривания, к которым в первую очередь следует отнести температуру начала, максимальной скорости протекания и окончания теплопоглощения, их относительную площадь, а также число и форму пиков сваривания и температурный интервал, полнее и объективнее характеризуют степень разрыхления структуры коллагена, чем такие традиционно применяемые показатели, как выплавляемость желатина и визуально определяемая температура сваривания волокон или ремешков коллагена. Температура усадки, условно принимаемая за температуру сваривания образца при визуальном методе определения, находится на 5-6°C ниже действительной температуры начала процесса сваривания ( $T_1$ ).

По данным дифференциального-термического анализа и электронной микроскопии представляется возможным выделить три модификации коллагена, соответствующие следующим трем различным степеням его щелочного разрыхления и чаще всего используемые в практике переработки коллагенсодержащего сырья в промышленности:

- I-соответствует нативному или малоизмененному обводненному коллагену; дерма претерпевает сваривание по двухстадийному механизму в интервале от 60 до 110°C ( $\Delta T \sim 50°C$ ). Фибриллы коллагена имеют четко выраженную поперечную очерченность со средним периодом повторяемости около 700 Å, толщина фибрилл несколько сот ангстрем;

- II-соответствует стадии подготовки коллагена к выплавлению желатина или получению искусственных волокнистых колбасных оболочек; дерма претерпевает сваривание по одностадийному механизму при температурах, начинающихся примерно на 10°C ниже модификации I, в интервале от 50 до 75°C ( $\Delta T \sim 25°C$ ). Некоторые фибриллы коллагена имеют едва заметную локальную поперечную исчерченность, основная масса фибрилл состоит из "расшитого" пучка нитей - субфибрилл с диаметром до 100 Å и с однородной электронной плотностью;

- III-соответствует стадии подготовки дермы к растворению в кислой среде с получением продуктов растворения, сохранивших трехспиральную структуру; дерма сваривается при температурах, начинающихся примерно на 20°C ниже модификации I, в интервале от 38 до 64°C, но в том же интервале температур ( $\Delta T \sim 25°C$ ), что и модификация II.

Все фибриллы коллагена однородны по электронной плотности, полностью лишены поперечной исчерченности и "расшиты". Поверхность отдельных субфибрилл едва различается на электронных микрофотографиях.

Полученные результаты могут быть использованы для объективной оценки "готовности" структуры коллагена в процессах обработки сырья при производстве желатина, молекулярно-диспергированного коллагена, а также получении белковых колбасных оболочек из разволокненного коллагена.

## A14: 6

### ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин Е.В., Шестакова И.С. Способ растворения шкур животных, Авт.св.СССР № 162280, кл.28в от 26.07.1962 г., Бюллетень изобретений № 9, 1964 г.
2. Баблоян О.О., Шестакова И.С., Чернов Н.В. Способ получения желатина. Авт.св. СССР, № 161451, кл. 21 ,4 от 05.04.1963 г. Бюллетень изобретений № 7, 1964.
3. Горбатов В.М., Каспарьянц С.А., Балод Л.Р. Исследование аминокислотного состава некоторых видов соединительной ткани в процессе растворения и реконституции. ХУП Европ. конгр. работн.научно-исследов.инс-тов мясн.пром-сти, Лондон, 1971.
4. Каспарьянц С.А., Баблоян О.О., Шестакова И.С. Электронномикроскопические исследования изменений коллагена в процессе растворения и реконституции. В сб. Современные биохимические и морфологические проблемы соединительной ткани. М., изд-во "Наука", СО АН СССР, Новосибирск, 1971, 61-64.
5. Горбатов В.М., Баблоян О.О., Балод Л.Р., Каспарьянц С.А. Влияние некоторых факторов на получение пленочных структур из коллагенсодержащего сырья. XIX Европ.конгр.работн.научно-исследов.инст-тов мясн.пром-сти, Париж, 1973, том. III, 1315-1325.
6. Шишкин Ю.Л., Баблоян О.О. Термографический контроль структурных изменений в оссенине при известковом золении. "Мясная индустрия СССР", № 7, 1975, 32-33.

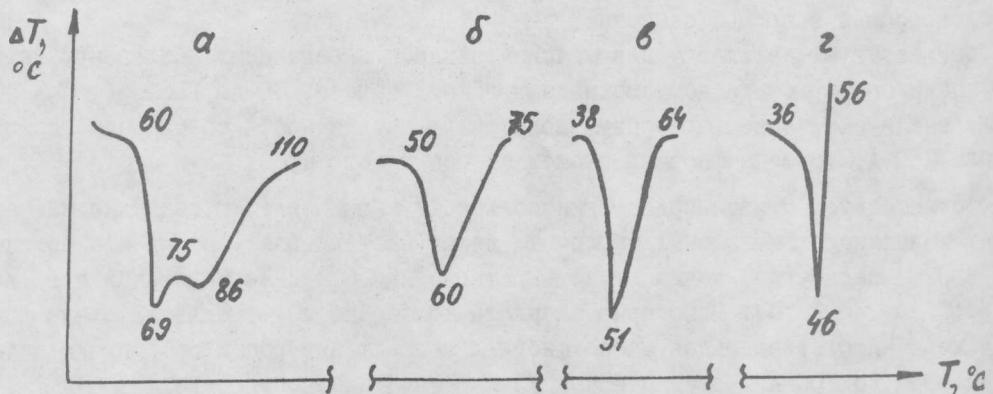


Рисунок. Термограммы образцов исходного (а) и модифицированного (б, в) коллагена дермы КРС в обводненном состоянии