

WŁADYSŁAW MYJAK

## PRÓBY OKREŚLENIA ZMIAN FIZYKOCHEMICZNYCH SKÓR BYDLĘCYCH W PROCESACH WARSZTATU MOKREGO

### Streszczenie

Objektem badań były skóry bydlęce ze zwierząt rasy nizinnej czarno-białej poddane wyprawie. W pracy określono zmiany w składzie białkowym skór bydlęcych zachodzące w poszczególnych etapach tego procesu. W skórkach oznaczono zawartość: suchej masy, białka ogółem, kolagenu, sumy białek wymywalnych ze skóry, tłuszczu niezwiązanego, składników mineralnych oraz zmierzono temperaturę skurczu.

Stwierdzono, że procesy warsztatu mokrego spowodowały duże zmiany ilościowe w białkach skóry bydlęcej. Największy ich ubytek następował podczas wapnienia i wytrawy. Zaobserwowano wyraźny wpływ składników wapnicy na skład skóry: wraz ze wzrostem stężenia  $\text{Na}_2\text{S}$  wzrastała ilość kolagenu przechodzącego do roztworu. Stężenie 0,12%  $\text{Na}_2\text{S}$  w kąpeli wapniowej było krytyczną wartością, po przekroczeniu której następowała drastyczna degradacja białka. Kolagen skóry bydlęcej był bardziej odporny na działanie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  niż  $\text{Na}_2\text{S}$ . Temperatura wapnienia wpływała znacząco na zawartość białek wymywalnych w kąpeli, dlatego nie powinna przekraczać 30°C. Stwierdzono ścisły związek pomiędzy temperaturą skurczu a ilością kolagenu – wraz ze zmniejszaniem zawartości kolagenu w skórze, w poszczególnych procesach warsztatu mokrego następowało obniżenie temperatury skurczu.

Reasumując, można stwierdzić, że procesy warsztatu mokrego, przygotowujące skórę do garbowania, powodują procentowy wzrost udziału kolagenu w białku ogółem o ok. 14%, co tłumaczy wzrost reaktywności skóry wapnionej do garbników mineralnych.

**Słowa kluczowe:** skóry bydlęce, warsztat mokry, wyprawa skór, kolagen

### Wprowadzenie

We współczesnej technologii garbowania skór nadal podstawowym środkiem w procesach przygotowujących skórę do garbowania jest siarczek sodu i wodorotlenek wapnia. Proces ten tradycyjnie nazywany jest wapnieniem. W literaturze wskazuje się na ubytek białek niekolagenowych w procesach moczenia i wapnienia oraz jego wpływ na jakość skór po wygarbowaniu [2, 4]. Dominują prace dotyczące głównie wpływu

hydrolizy alkalicznej na efekty procesu garbowania i na jakość skóry gotowej [1, 3, 5]. Ze względów poznawczych i praktycznych interesujące są zarówno ilościowe zmiany białek skóry, jak również zmiany zachodzące w składzie chemicznym podczas poszczególnych procesów warsztatu mokrego w klasycznej technologii garbowania. Podjęto także próbę określenia ilościowych zmian białkowych w zależności od stężenia ( $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{Na}_2\text{S}$ ) – podstawowych składników wapnicy.

Celem pracy było określenie: zmian składu ilościowego białka skór bydłych w poszczególnych procesach warsztatu mokrego; zależności między zmianami w składzie białkowym skóry a stężeniem składników wapnicy ( $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{Na}_2\text{S}$ ); zależności między zmianami w składzie białkowym skóry a czasem wapnienia; zależności między zmianami w składzie białkowym skóry a wpływem na nie temperatury.

### **Materiał i metody badań**

Obiektem badań były skóry bydła rasy nizinnej czarno-białej, pochodzące z regionu radomskiego. Badaniom poddano łącznie 12 skór. Próbkę do badań wycinano z części kruponowej. Skóry badano w stanie surowym, a następnie w procesie wyprawy - od moczenia do standardowego garbowania metodą chromową.

W próbkach skór oznaczano:

- zawartość suchej masy metodą suszarkową. Ostrzyżoną i pokrojoną w kostkę skórę suszono w suszarce, w temp.  $105^\circ\text{C}$  do stałej masy [14];
- zawartość białka ogółem metodą Kjeldahla. Ilość oznaczonego azotu przeliczano na białko ogółem, stosując współczynnik przeliczeniowy 5,62 [15];
- zawartość kolagenu kolorymetryczną metodą Neumana i Logana, zmodyfikowaną przez Leacha, polegającą na reakcji aldehydu p-dwumetyloaminobenzoesowego z produktami utleniania hydroksyproliny. Powstaje związek barwy czerwonej o maksimum absorpcji przy długości fali wynoszącej 555 nm, mierzonym w spektrofotometrze, typ METERTEK SP-830 [7];
- suma białek wymywalnych ze skóry ilościową metodą mikrobiuretową. Jest to zmodyfikowana metoda biuretowa oznaczenia zawartości białka. Polega na spektrofotometrycznym pomiarze absorpcji barwnego kompleksu miedzi z białkiem przy długości fali 310 nm. Absorpcja nie zależy od rodzaju oznaczanego białka, a jedynie od jego stężenia w próbce. Użyto spektrofotometru, typ METERTEK SP-830 [8];
- zawartość tłuszczu ekstrakcyjną metodą Soxhleta za pomocą eteru naftowego [14];
- zawartość składników mineralnych przez spopielenie próbki skóry w porcelanowym tyglu w piecu o temp. ok.  $1000^\circ\text{C}$ . Zawartość składników mineralnych wyliczano z różnicy mas przed i po spopieleniu [14];

- temperatura skurczu skóry – pomiar wykonywano w aparacie własnej konstrukcji. Do oznaczenia wycinano próbki skór o wymiarach 5 x 50 mm i mocowano do termometru, który następnie zanurzano w zlewce z gliceryną. Zlewkę ogrzewano poprzez płaszczyznę elektryczną. Odczytywano temperaturę, w której następował skurcz liniowy próbki [15];
- przeanalizowano również czynniki, które mogą mieć znaczący wpływ na hydrolizę białka skóry: stężenie siarczku sodu, stężenie wodorotlenku wapnia i temperaturę procesu. Poszczególne doświadczenia wykonywano w wytrząsarce. Próbki skór o masie 10 g umieszczano w kolbach stożkowych zawierających 40 cm<sup>3</sup> wody destylowanej o temp. 22°C oraz siarczek sodu w stężeniach od 0,04% do 0,4%. Po zakończeniu wytrząsania oznaczano zawartość białka ogółem i kolagenu w próbkach skóry, a w kąpielach ilościowo oznaczano sumę białek wymywalnych ze skóry. Czas procesu wynosił 2 doby. Identycznie postępowano w przypadku doświadczenia z wodorotlenkiem wapnia;
- wpływ temperatury wapnicy (roztwór 3% Na<sub>2</sub>S i 4% Ca(OH)<sub>2</sub> w stosunku do masy próbek skór) na skład białkowy wykonywano w termostatowanej wytrząsarce. Próbki skór o masie 10 g umieszczano w kolbach stożkowych, dodawano 3% siarczku sodu, 4% wodorotlenku wapnia i 250% wody destylowanej (% w stosunku do masy próbek skór). Łączny czas procesu wynosił 2 doby. Proces przeprowadzano w 4 wartościach temperatury: 20, 25, 30 i 35°C. Po zakończeniu wytrząsania oznaczano białko ogółem i kolagen w skórze, jak również w kąpielach.

W obliczeniach statystycznych zastosowano analizę regresji i korelacji, używając programu komputerowego Excel 2000 [16].

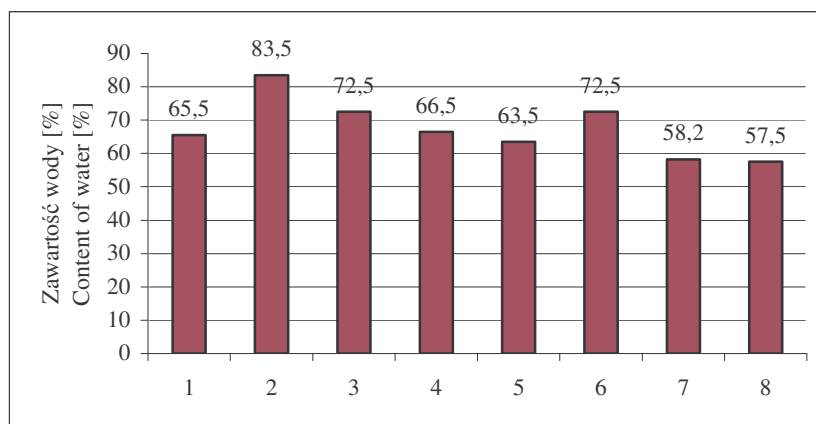
## **Wyniki i dyskusja**

### *Skład chemiczny surowych skór bydlęcych*

Badane skóry bydlęce zawierały średnio: 64% wody, 32% białka ogółem, 27% kolagenu, 3% tłuszczu niezwiązanego, 1% składników mineralnych oznaczonych jako popiół.

W celu dokładniejszego porównania badanych parametrów wyniki przeliczono na suchą masę skór: białko ogółem stanowiło średnio 94,2% s.m.; kolagen 76,1% s.m.; tłuszcz 5,2% s.m.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że skład białkowy skóry bydlęcej był porównywalny ze składem białkowym skóry świńskiej [10, 11, 12, 16]. Różnica występowała tylko pod względem zawartości tłuszczu, który w skórze świńskiej osiąga poziom do 16%.

*Parametry fizykochemiczne skór bydlęcych poddanych wyprawie w procesach warsztatu mokrego*

Rys. 1. Zawartość wody w skórze po procesach warsztatu mokrego.

Fig. 1. Content of water in hides after the beamhouse processes.

Objaśnienia: / Explanatory notes:

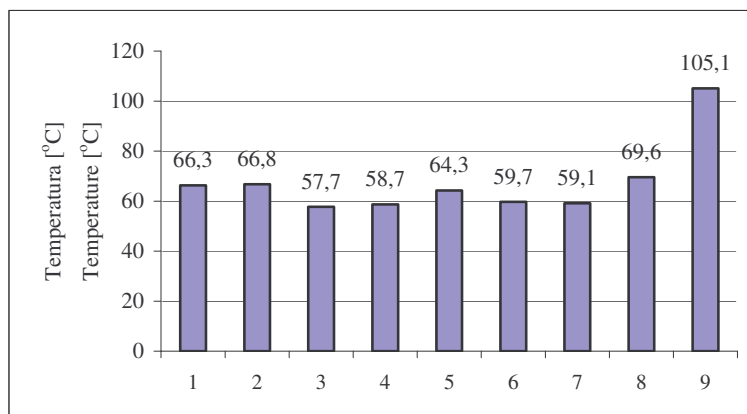
1 – moczenie / soaking; 2 – wapnienie / liming; 3 – płukanie po wapnieniu / washing after liming; 4 – odwapnianie / deliming; 5 – wytrawianie / bating; 6 – płukanie po wytrawie / washing after bating; 7 – piklowanie / pickling; 8 – garbowanie / tanning.

Woda jest podstawowym składnikiem skóry surowej. Jej zawartość w skórkach wahała się od 65% po moczeniu do 57% po garbowaniu (rys. 1). Proces poprzedzający garbowanie – nazywany tradycyjnie piklowaniem najbardziej odwadniał tkanekę skórną.

Pomiar temperatury skurczu przeprowadzano po kolejnych procesach warsztatu mokrego. Wyniki przedstawiono na rys. 2.

Przyjmuje się, że temperatura skurczu jest miarą liczby i trwałości wiązań sieciujących w kolagenie [6, 11, 15]. Spadek lub wzrost temperatury skurczu informuje o zmianach zachodzących w strukturze kolagenu. Temperatura skurczu badanych skór najbardziej obniżyła się po procesie wapnienia, a pozostałe procesy przygotowujące skórę do garbowania miały mniejszy wpływ na usieciowanie kolagenu.

Znaczny wzrost temperatury skurczu zarejestrowano po procesie garbowania. Zaobserwowano ścisłą zależność między wartością temperatury skurczu a zawartością kolagenu ( $y = -0,1597x^2 + 27,9425x - 1160,30$ ). Potwierdzeniem tej zależności jest dodatnia i wysoka wartość współczynnika korelacji  $R = 0,7815$ .



Rys. 2. Temperatura skurczu skór.

Fig. 2. Shrinkage temperature of hides.

Objaśnienia: / Explanatory notes:

1 - skóra surowa / hide; 2 - moczenie / soaking; 3 - wapnienie / liming; 4 - płukanie po wapnieniu / washing after liming; 5 - odwapnianie / deliming; 6 - wytrawianie / bating; 7 - płukanie po wytrawie / washing after bating; 8 - piklowanie / pickling; 9 - garbowanie / tanning.

Tabela 1

Zawartość białka wymywalnego ze skór bydłęcych w poszczególnych kąpielach warsztatu mokrego.

Content of protein extractable from hides in the individual baths during the beamhouse processes.

L.p.	Proces / Process	Zawartość białka wymywalnego [%] Content of extractable protein
1	Moczenie / Soaking	2,7
2	Wapnienie / Liming	15,9
3	Płukanie po wapnieniu / Washing after liming	2,0
4	Odwapnianie / Deliming	3,3
5	Wytrawianie / Bating	9,1
6	Płukanie po wytrawie / Washing after bating	2,1
7	Piklowanie / Pickling	4,1

Podczas moczenia zmniejszyła się zawartość białka ogółem z 94 do 88%, natomiast ilość kolagenu pozostała prawie niezmienną. Można więc sądzić, że proces moczenia spowodował usunięcie około 6% białek rozpuszczalnych, głównie globulin i albumin, tak jak ma to miejsce w przypadku innych rodzajów skór [11, 12, 13]. Stwierdzono (tab. 1 i 2), że proces wapnienia prowadzony w środowisku o wysokim pH ~ 12 działał hydrolizująco na wszystkie białka skóry. Przyczynił się zarówno do usunięcia resztek białek globularnych, jak i do rozpuszczenia około 6% kolagenu w stosunku do jego pierwotnej zawartości w skórze surowej. Na podstawie

przedstawionych badań stwierdzono, że każdy etap produkcyjny powodował straty białkowe. W końcowym etapie procentowy udział kolagenu w stosunku do białka ogółem wzrósł aż do około 94% (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość białka ogółem i kolagenu w skórkach bydłeczych po procesach warsztatu mokrego.  
Content of total protein and collagen in bovine hides after the beamhouse processes.

L.p.	Proces / Process	Zawartość kolagenu Content of collagen [%]	Zawartość białka ogółem Content of total protein [%]	Udział kolagenu w białku ogółem Percentage content of collagen in total protein [%]
1	Skóra surowa / Hide	76,1	94,2	80,8
2	Moczenie / Soaking	75,9	88,7	85,6
3	Wapnienie / Liming	73,3	81,2	90,3
4	Płukanie po wapnieniu Washing after liming	70,8	78,1	90,7
5	Odwapnianie/ Deliming	70,2	76,3	92,1
6	Wytrawianie / Bating	66,6	71,2	93,6
7	Płukanie po wytrawie Washing after bating	65,2	69,3	94,1
8	Piklowanie / Pickling	65,3	69,0	94,6

#### Wpływ stężenia $Na_2S$ na skład białkowy badanych skór

Największe zmiany w skórze wywołuje proces wapnienia. Stąd dokładniej rozważono wpływ tego procesu na destrukcję białka w skórze. Zbadano również trzy czynniki, które powinny mieć znaczący wpływ na hydrolizę białka skóry: stężenie siarczku sodu, stężenie wodorotlenku wapnia i temperaturę procesu (tab. 3, 4 i 5).

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia siarczku sodu w kąpielach malała zawartość kolagenu w skórze. Zmniejszyła się też ilość białka ogółem z 87 do 79%. Największy ubytek kolagenu i białka ogółem obserwowano po przekroczeniu 0,12-procentowego stężenia siarczku sodu w roztworze (tab. 3). Nie należy więc dopuszczać do zwiększenia tej wartości, aby nie uszkodzić naturalnej struktury kolagenu.

Zbadano czy zachodzi korelacja między zawartością białka ogółem (y) a zawartością kolagenu (x). Obliczenia statystyczne potwierdziły, że istnieje bardzo silna korelacja między tymi parametrami ( $r = 0,9258$ ), a zależność można opisać funkcją:  $y = 1,3439x - 30,8760$ . Ubytek białek ze skóry był jednak znaczny i należałoby podjąć prace zmierzające do odzyskania ich z roztworów po przeprowadzonych procesach.

Poprawiłoby to znacznie bilans ekonomiczny garbarni, jak również obniżyłoby obciążenie ścieków warsztatu mokrego.

Tabela 3

Skład białkowy skór bydlęcych poddanych działaniu  $\text{Na}_2\text{S}$  - o różnym stężeniu w kąpeli.  
Protein composition of bovine hides subject to actions by  $\text{Na}_2\text{S}$  showing varying concentration rates during the bath.

Zawartość białek Content of proteins	Stężenie $\text{Na}_2\text{S}$ w kąpeli [%] $\text{Na}_2\text{S}$ concentration rate during the bath						
	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2	0,32	0,4
Kolagen / Collagen [%]	83,8	83,1	82,4	78,2	76,3	74,2	70,2
Białko ogółem / Total protein [%]	87,6	86,8	85,3	84,6	82,2	80,3	79,1
Białko wymywalne [%] Extractable protein	10,2	11,3	12,5	15,9	16,8	18,7	19,9

#### Wpływ stężenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na skład białkowy badanych skór

Wpływ wodorotlenku wapnia na skład białkowy badanych skór oznaczano analogicznie, jak w przypadku siarczku sodu, a wyniki zamieszczono w tab. 4.

Tabela 4

Skład białkowy skór bydlęcych poddanych działaniu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - o różnym stężeniu w kąpeli.  
Protein composition of bovine hides subject to actions  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  showing varying concentration rates during the bath.

Zawartość białek Content of proteins	Stężenie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w kąpeli [%] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration rate during the bath						
	0,04	0,08	0,16	0,2	0,24	0,32	0,4
Zawartość kolagenu Content of collagen [%]	86,4	85,2	84,3	83,7	82,5	80,3	79,3
Zawartość białka ogółem Content of total protein [%]	87,2	86,8	85,5	84,9	83,6	81,2	79,4
Zawartość białka wymywalnego Content of extractable protein [%]	9,5	10,2	11,8	13,2	14,9	15,8	17,2

Zawartość białka ogółem zmniejszyła się z 87,2 do 79,4% (tab. 4). Największe zmniejszenie tej zawartości w skórach stwierdzono po przekroczeniu stężenia 0,2% wodorotlenku wapnia w badanych kąpielach.

W porównaniu z siarczkiem sodu, działanie wodorotlenku wapnia na kolagen skóry nie było tak znaczące. Destrukcja kolagenu następowała dopiero po

przekroczeniu 0,2% wodorotlenku wapnia. Również ilość białek wymywalnych w roztworach kąpeli rosła wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku wapnia (tab. 4).

Między zawartością białka (y) ogółem a zawartością kolagenu (x) w skórze poddanej wapnieniu w zróżnicowanej temperaturze wystąpiła zależność opisana równaniem:

$$y = 1,2507x - 25,7500 \text{ o wysokim współczynniku korelacji } r = 0,9711.$$

#### *Wpływ temperatury wapnienia na skład białkowy badanych skór*

Wyniki oznaczeń zamieszczono w tab. 5.

Tabela 5

Skład białkowy skór bydłych determinowany temperaturą kąpeli.  
Protein composition in bovine hides as determined by the bath temperature.

Zawartość białek Content of proteins	Temperatura kąpeli / Bath temperature [°C]			
	20	25	30	35
Zawartość kolagenu [%] Content of collagen	83,6	82,9	74,1	72,3
Zawartość białka ogółem [%] Content of total protein	86,2	85,7	75,3	74,5
Zawartość białka wymywalnego [%] Content of extractable protein	8,9	11,3	16,4	19,2

Podwyższając temp. wapnicy do 30°C, po dwóch dobach wapnienia uzyskano obniżenie zawartości kolagenu w skórze o ok. 10%, jednocześnie zmalała zawartość białka ogółem z 86 do 75%. Wyższa temperatura zwiększyła ubytek białek wymywalnych ze skóry, a z drugiej strony powodowała przyspieszenie hydrolizy kolagenu. Można stwierdzić, że w procesie wapnienia na skalę przemysłową nie powinno się przekraczać temp. 30°C.

#### **Wnioski**

1. Procesy warsztatu mokrego powodują duże zmiany ilościowe w białkach skór bydłych. Największy ubytek białek następuje podczas wapnienia.
2. Zaobserwowano istotny wpływ składników wapnicy na skład chemiczny skór:
  - wraz ze wzrostem stężenia Na<sub>2</sub>S w kąpielach wzrasta ilość kolagenu w roztworze; stężenie 0,12% Na<sub>2</sub>S w kąpeli wapniacej jest krytyczną wartością, po przekroczeniu której następuje drastyczna degradacja białka
  - kolagen skóry bydłej jest bardziej odporny na działanie Ca(OH)<sub>2</sub> niż Na<sub>2</sub>S,



- temperatura wapnienia wpływa znacząco na zawartość białek wymywalnych w roztworze kąpieli i w praktyce nie powinna przekraczać 30°C.
- 3. Stwierdzono ścisły związek pomiędzy temperaturą skurczu skór a ilością kolagenu w nich zawartych – wraz ze zmniejszeniem ilości kolagenu w skórach, w poszczególnych etapach warsztatu mokrego, następuje obniżenie temperatury ich skurczu.
- 4. Procesy warsztatu mokrego, przygotowujące skóry do garbowania, powodują procentowy wzrost udziału kolagenu w białku ogółem o ok. 14%, co tłumaczy obserwowany w praktyce garbarskiej wzrost reaktywności skóry intensywnie wapnionej w stosunku do garbników mineralnych.

### Literatura

- [1] Christner J.: Modern enzyme applications in the beamhouse *World Leather* 1995, **6** (8), 60-62.
- [2] Döppert S. i in.: Wet-white Verfahren aus heutiger Sicht. *Das Leder* 1994, **12** (45), 272-282.
- [3] Ecological production. *Leather* 1995, **46** (197), 86-92.
- [4] Fadel A.A., Speranza M.: Hair recovery liming. *Leather* 1995, **41** (46), 33-35.
- [5] Feigel T.: How the process steps influence quality and the environment. *Leather* 1995, **46** (197), 81-84.
- [6] Heideman E.: Nowoczesne zdobycze wiedzy o chemii i strukturze tkanki kolagenowej i ich wkład w produkcji skóry. *Przegląd Skórzany* 1983, **5**, 147.
- [7] Hurych J., Chvapil M.: Metody stanowieni hydroxyprolinu. *Kożarstwi* 1962, **12**, 317.
- [8] Itzhaki R.F., Gill D.M.: Oznaczenie białka metodą mikrobiuretową. *Anal. Biochem.* 1964, **9**, 401.
- [9] Myjak W., Dzierżyńska – Cybulko B.: Wpływ wybranych czynników przedubojowych na właściwości fizykochemiczne skór młodego bydła. *Materiały VIII Kongresu Przemysłu Skórzanego, Budapeszt 1986.*
- [10] Myjak W., Dzierżyńska – Cybulko B.: Wpływ wybranych czynników przedubojowych na właściwości fizykochemiczne skór młodego bydła. *Cz. II. Mat. IX Kongresu Przemysłu Skórzanego, Budapeszt 1990.*
- [11] Myjak W., Myjak I., Nowak A.: Próby określenia zmian fizykochemicznych dla skór świńskich w procesach warsztatu mokrego. *Cz. I. Moczenie i wapnienie. Przegląd Skórzany* 2003, **1**, 32.
- [12] Myjak W., Myjak I., Farbiś M.: Próby określenia zmian fizykochemicznych dla skór świńskich w procesach warsztatu mokrego. *Cz. 2 – Odwapnianie i wytrawianie. Międzyn. Konf. Nauk., Przemysł lekki na przełomie tysiącleci*, Politechnika Radomska, 2001, s. 113-120.
- [13] Myjak W.: Próby określenia zmian fizykochemicznych w kolagenie skór bydłowych w procesach warsztatu mokrego. *Cz. V. Odwapnianie i wytrawianie skór. W: Kształtowanie jakości odzieży i obuwia – pod red. M. Pawłowej. Politechnika Radomska 2004, s. 246-254.*
- [14] PN 71/P-22007. Skóry surowe zwykłe. Badania chemiczne i mikrobiologiczne.
- [15] PN EN ISO 3380. Oznaczanie temperatury skurczu skór
- [16] Uss S.: *Excel 2000 PL. Komputerowa Oficyna Wydawnicza Help. Warszawa 1999.*
- [17] Waykole P., Keller Ch., Heideman E.: Die Veränderungen des Kollagens bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, 2 Mitteilung. *Leder* 1976, **27**, 190.
- [18] Wojdasiewicz W., Szumkowska K., Pietrzykowski W.: Kierunki badań w zakresie technologii skór świńskich. *IPS. Łódź 1981.*

## ATTEMPTS TO DETERMINE PHYSICOCHEMICAL CHANGES IN BOVINE HIDES DURING THE BEAMHOUSE PROCESSES

### S u m m a r y

The object of this study were tanned hides of low black and white race cattle. During the investigations, there were determined changes in the composition of proteins contained in bovine hides that occurred during the individual phases of beamhouse processes. The following parameters were determined in the hides: dry matter, total protein, collagen, total amount of extractable protein, free fat, mineral components, and, also, the shrinkage temperature was taken.

It was found that the beamhouse processes caused high quantitative changes in bovine proteins. The highest protein loss was noticed during the liming and bating. It was also observed an explicit impact of liming substances on the composition of a bovine hide: along with the increase in a  $\text{Na}_2\text{S}$  concentration, there was an increase in the amount of collagen passing into the solution. A concentration of 0,12% of  $\text{Na}_2\text{S}$  in the bating bath was the critical value; if this value was exceeded, a drastic degradation of protein occurred. The bovine collagen was more resistant to the action of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  than of  $\text{Na}_2\text{S}$ . The temperature of liming significantly influenced the content of protein extractable during the bath, thus, it should not exceed 30°C. A close dependence between the shrinkage temperature and the quantity of collagen was observed: with the decrease in the content of collagen in hide, the shrinkage temperature sank during the individual phases of beamhouse processes.

The conclusion is that beamhouse processes during which hides are prepared for tanning cause a percentage increase, by approximately 14%, in the collagen content in general protein, and this fact explains the increase in reactivity of liming leather to mineral tannins.

**Key words:** bovine hides, beamhouse processes, tanning of hides, collagen ☒

