

XIII Европейский конгресс работников НИИ мясной промышленности

ЕЗ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности СССР

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ГОТОВНОСТИ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ К ЭКСТРАКЦИИ ГЛЮТИНА

Н.В. Блынская, Д.И. Вирник, М.И. Духовная, Е.Ю. Куликова,
М.Н. Патрашев, Д.П. Радкевич, Н.Н. Тузова

А Н Н О Т А Ц И Я

Подготовка коллагенсодержащего сырья к экстракции глютина является одним из наиболее длительных процессов в желатиновом производстве.

Излишне длительная обработка коллагена химическими реагентами приводит к его потерям, а также снижению качества желатина. При недостаточной подготовке сырья замедлена экстракция глютина, что также ухудшает качество продукции.

В данной работе, на основе результатов экспериментов, предлагается метод контроля процесса зольения, который по выплавляемости глютина и по рН изоэлектрического состояния желатина (совокупно), позволяет объективно оценить степень готовности желатинирующего полуфабриката к экстракции.

THE METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF COLLAGEN-
CONTAINING RAW MATERIAL READINESS FOR GLUTIN EXTRACTION

N.V.Blynskaya, D.I.Virnik, M.I.Doukhovnaya, E.Yu.Koulikova,
M.N.Patrashev, D.P.Radkevitch, N.N.Touzova

S U M M A R Y

The preparation of collagen-containing raw materials for glutin extraction is one of the most time-consuming processes in gelatin production.

Excessive treatment of collagen by chemical reagents results in its losses as well as in a decrease of gelatin quality. Insufficient preparation of raw materials slows down glutin extraction, this also lowering the product quality.

On the basis of experimental results this paper suggests a method to control the liming process, which, according to glutin meltability and the pH-value of gelatin iso-electric condition (jointly), allows to evaluate objectively the degree of the readiness of gelatin-yielding semi-prepared product for extraction.

DIE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES FERTIGKEITSGRADES VON
KOLLAGENHALTIGEN ROHSTOFFEN ZUR GLUTINEXTRAKTION

N.W. Bljinskaja, D.I. Wirnik, M.I. Duchownaja, Je. Ju. Kulikowa,
M.N. Patraschew, D.P. Radkewitsch, N.N. Tusowa

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

Die Vorbereitung der kollagenhaltigen Rohstoffe zur Glutinextraktion ist einer der besonders zeitraubenden Vorgänge bei der Gelatineherstellung.

Eine zu lange Bearbeitung von Kollagen mit chemischen Reagenzien ruft dessen Verluste sowie Herabsetzung der Gelatinequalität hervor. Bei der ungenügenden Vorbereitung der Rohstoffe geht die Glutinextraktion verzögert vor sich, was auch die Qualitätsverminderung herbeiführt.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wird in der vorliegenden Arbeit eine Methode zur Äschernkontrolle vorgeschlagen, welche ermöglicht, den Fertigungsgrad des gelatinegebenden Halbfabrikats zur Extraktion anhand von Glutinausschmelzen und pH des isoelektrischen Gelatinezustandes objektiv zu beurteilen.

LA METHODE DE LA DETERMINATION DU DEGRE D'ACHEVEMENT
DE LA MATIERE PREMIERE CONTENANTE LE COLLAGENE
POUR L'EXTRACTION DU GLUTIN

N.B.Blinskaia, D.I.Virnik, M.I.Douhovnaia, E.J.Koulikova,
M.N.Patrashev, D.P.Radkevitch, N.N.Tousova

S O M M A I R E

La préparation de la matière première contenant le collagène pour l'extraction du glutin c'est un des plus longs procédés dans la production de la gélatine.

Le traitement trop long du collagène par des réactifs chimiques amène à ses pertes et à l'abaissement de la qualité de la gélatine.

La préparation insuffisante de la matière première ralentit l'extraction du glutin et altère la qualité du produit.

Dans ce rapport sur la base des résultats des expériences on propose la méthode de contrôle du chaulage qui, par le forçage du glutin et par le pH de l'état isoélectrique de la gélatine (en commun), peut objectivement apprécier le degré d'achèvement du demi-produit donnant de la gélatine pour l'extraction.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ГОТОВНОСТИ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩЕГО
СЫРЬЯ К ЭКСТРАКЦИИ ГЛЮТИНА

Блынская Н.В., Вирник Д.И., Духовная М.И., Куликова Е.Ю.,
Патрашев М.Н., Радкевич Д.П., Тузова Н.Н.

Особенности строения коллагенсодержащего сырья вынуждают осуществлять подготовку его к экстракции различными способами /1-7/. Наиболее длительным является еще производство желатина из кости, которую после обезжиривания, деминерализации, удаления остатков кислоты и непродолжительной нейтрализации длительно обрабатывают в известковой суспензии /1; 2; 4/.

Излишне длительная обработка, особенно при повышенной температуре, вызывает гидролиз значительной части коллагена, что уменьшает выход желатина, ухудшает его качество. При недостаточной подготовленности сырья увеличивается продолжительность экстракции глютина, что также отрицательно сказывается на товарных свойствах продукции.

В ряде случаев считают, что, например, шкура подготовлена к дальнейшей переработке, если содержание амидного азота снижается в ней с 0,7 до 0,12-0,14% /8/.

Суждение о готовности коллагенсодержащего материала к экстракции глютина по изменению межволоконного (основного) вещества затруднено, т.к. углеводы, переход которых в известковую суспензию можно установить с помощью реактива антрона, входят, хотя и в незначительном количестве, в состав желатина. Метод определения оксипролина дает возможность оценить лишь потери коллагена, т.к. относительное содержание оксипролина в коллагене в результате обработки практически не изменяется /7/.

Целью исследования было установление характеристик готовности коллагенсодержащего сырья к экстракции глютена. Изучалась возможность определения степени прозоленности сырья по температуре сваривания, ферментативно-термическому действию на него, выплавляемости и изменению изоэлектрического состояния желатина.

Температура сваривания коллагена снижается по мере увеличения степени набухания в результате воздействия на коллаген воды, щелочей и кислот.

Исследования показали, что температура сваривания деминерализованной кости (оссеина) в процессе обработки гидратом окиси кальция колеблется в пределах 47-53⁰, а дермы свиной (отход кожевенного производства) - от 49 до 57⁰. Отмечена тенденция к понижению температуры сваривания с увеличением обводненности сырья и продолжительности его золения. Однако прямой зависимости температуры сваривания от продолжительности процесса золения не обнаружено.

Ферментативно-термический метод определения степени прозоленности сырья заключается в установлении продолжительности разрушения коллагена протеолитическими ферментами при определенных температурных условиях. Время, необходимое для разрушения коллагена, характеризует степень прозоленности; последняя тем больше, чем быстрее протекает этот процесс. Приемлемость ферментативно-термического метода для определения степени прозоленности сырья проверяли на оссеине и шкурах. Полученные результаты показали, что этим методом в связи с неоднородностью сырья не удается точно установить продолжительность гидролиза.

Метод определения степени прозоленности сырья по выплавляемости желатина основан на прямой зависимости скорости выварки желатина от прочности внутренней структуры коллагена, т.е. от степени его разрыхления.

За показатель выплавляемости принимали количество желатина (в граммах), вывариваемого из одного килограмма сырья в течение одного часа при температуре 70⁰ в пересчете на сухое вещество. Отношение воды к массе сырья (жидкостной коэффициент) составляло: для оссеина 1,2, для спилковой обрезки шкур - 1,0. Длительность экстракции 3 часа.

Выплавляемость определяли по формуле:

$$V = \frac{a}{G \cdot t}$$

/I/,

где В — выплавляемость, г/кг.час;

q — количество сухого желатина, полученного из сырья, г, вычисляемое по формуле:

$$q = \frac{Q \cdot K}{100}$$

где Q — масса вываренного бульона, г;

K — концентрация бульона в пересчете на абсолютно сухое вещество, кг;

G — масса сырья в пересчете на сухое вещество, кг;

t — продолжительность варки, час.

Одновременно с выплавляемостью определяли качество желатина.

Для этой цели различные виды сырья, подвергавшегося обработке гидратом окиси кальция (золению) от 5 до 40 суток при температуре 16–18°, обеззоливали обычными методами. Затем одну часть сырья (1 кг) варили для определения выплавляемости желатина, а из второй (3–4 кг) вываривали первые бульоны и получали сухой желатин. Вязкость 17,75% раствора желатина определяли при 40° в приборе Энглера.

На рисунке показаны графики, характеризующие средние показатели выплавляемости и условной вязкости желатина при различной продолжительности золения. Выплавляемость желатина из оссеина, подвергавшегося золению до 40 суток, возрастает по мере увеличения продолжительности этого процесса. Выплавляемость желатина из спилковой обрезки шкур не находится в строго закономерной зависимости от длительности золения. В среднем она возрастает с увеличением срока золения до 20–25 суток.

Условная вязкость желатина, полученного из оссеина, возрастает с увеличением выплавляемости при продолжительности золения до 30 суток. При увеличении сроков золения с 30 до 40 суток условная вязкость желатина уменьшается, а выплавляемость увеличивается.

Снижение условной вязкости желатина при длительности процесса золения более 30 суток обусловлено, вероятно, частичным гидролизом коллагена — деполиконденсацией молекулярных цепей, происходящей в результате разрыва их по пептидным связям. Очевидно, что гидролиз коллагена не снижает выплавляемости желатина, т.к. продукты распада легче переходят в раствор, чем не гидролизованный коллаген. Этим и объясняется тот факт, что, начиная с определенной стадии золения (в данном случае после 30 суток), при снижении вязкости

желатина выплавляемость возрастает. Была также отмечена тенденция к уменьшению вязкости желатина из кожи свиной шкуры при продолжительности зольения более 10-15 суток. Свиная шкура при зольении известковой суспензией в течение 20-30 суток сильно разрушается, при этом выход желатина составляет лишь 50-60% от получаемого из сырья, подвергнувшегося 10-суточному зольению.

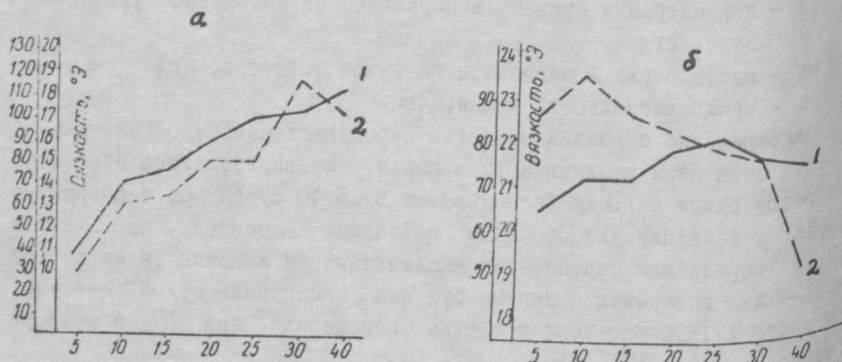


График зависимости выплавляемости и вязкости желатина от продолжительности процесса зольения при переработке:

- а - оссеина;
- б - кожа крупного рогатого скота (отход кожевного производства).
- 1 - выплавляемость
- 2 - вязкость

Оценка изоэлектрического состояния желатина проводилась путем определения рН 1%-ного бульона.

Было установлено, что по мере увеличения продолжительности зольения изменяется изоэлектрическое состояние желатина.

Наиболее высокая условная вязкость соответствовала следующим значениям рН изоэлектрического состояния: из оссеина 4,7-4,9, из спилка кожи крупного рогатого скота - 5,0-5,2.

Для определения степени готовности сырья из чана, в котором происходит обработка его гидратом окиси кальция, отбирают среднюю пробу в количестве 2-3 кг. Промытое сырье нейтрализуют, вливая постепенно при перемешивании 5% раствор соляной кислоты при ж.к. 4.

По окончании процесса нейтрализации массу сырья промывают для удаления избытка кислоты и образовавшихся солей до pH 5,8-6,0. Заливают водой температурой 70° из расчета 1,2 л воды на 1 кг обеззоленного оссеина и 1л воды на 1 кг дермы, после чего экстрагируют глютин при температуре 70° в течение 3 час.

Выплавляемость глютина определяют по формуле:

$$B = \frac{Q \cdot K}{G(100-W) \cdot t} \quad /2/$$

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

Q - масса бульона, г;

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

G - масса сырья, кг;

W - содержание влаги в сырье, %;

t - продолжительность экстракции (3 часа).

Часть бульона (300-500 мл), полученного при определении выплавляемости, фильтруют через хлопковоцеллюлозную массу под вакуумом, затем разбавляют теплой водой до 1%-ной концентрации в пересчете на сухое вещество.

Для определения степени разбавления удобно пользоваться следующими уравнениями:

$$q_k = \frac{q_n \cdot K_n}{K_k} \quad /3/$$

где q_k - масса бульона после разбавления до 1%-ной концентрации, г;

q_n - масса буона, фильтрованного до разбавления водой, г;

K_n - концентрация фильтрованного бульона до разбавления водой, %;

K_k - концентрация бульона после разбавления водой, % ($K = 1\%$);

$$W = q_k - q_n \quad /4/$$

где W - количество воды, необходимое для разбавления бульона до 1%-ной концентрации, мл.

Для определения изоэлектрического состояния желатина в 3-10 одинаковых химических стаканчиках емкостью 100мл наливали по 50мл 1-процентного раствора желатина. В каждый стаканчик вводили,

перемешивая, различное количество 0,1 н. раствора уксусной кислоты (от 0,05 до 1,7 мл) и выдерживали при температуре 2-4° до застудневания. Затем визуально отбирали стаканчик с максимально мутным студнем. Этот студень расплавляли и после охлаждения до комнатной температуры определяли значение pH стеклянным электродом при помощи pH-метра. Полученное значение pH соответствовало изоэлектрическому состоянию желатина.

Как показали опыты в условиях лаборатории и производства, сырье можно считать подготовленным к экстракции при следующих показателях:

Исходное сырье	Выплавляемость желатина, г/кг. ч	Изоэлектрическое состояние при pH
Оссеин	80-100	4,7-4,9
Дерма крупного рогатого скота (отход кожевенного производства)	60-80	5,0-5,2
Дерма свиней (отход кожевенного производства)	50-70	5,0-5,2

В Ы В О Д Ы

1. Оценка степени готовности сырья к экстракции глютена ферментативно-термическим методом, а также и по температуре сваривания его - затруднена.

2. Сопоставление изменений показателей выплавляемости с качеством желатина и с изменением pH его изоэлектрического состояния совокупно позволяет оценить степень готовности желатинирующего полуфабриката к превращению коллагена в глютин при нагревании в водной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вирник Д.И., Власов А.П., Таланцев Д.З., Хохлова З.В. Технология клея и желатина. Пищепромиздат, М., 1963.
2. Sauer E., Chemie und Fabrication der tierischen Leime und Gelatine, Berlin, 1958.
3. Veis A., "Macromolecular Chem. of Gelatin" Academ. Press, New-York-London, 1964.
4. Krishnan D., Barat S.K. Leather Science, 10, 8, 1963. 335-339.
5. Natarian M., Bose S.M. Leather Science, 10, 7, 1963.
6. Баблюк О.О., Шестакова И.С. "Изв. вузов. Техн. лег. пром.", 2, 1965.
7. Стешов Г.И. Влияние щелочно-солевых обработок на изменение структуры коллагена и его растворимость. Автореферат кандидата - кой диссертации, М., 1967.
8. Hörman H., Riedel A., Altenschopfer T.H., Klenk M. Das Leder, 7, 1961.

L I S T O F F I G U R E S

Fig. 1. Graph for the relationship of gelatin meltability and viscosity to liming time during processing of ossein^(a) and of cattle dermis (a waste of leather production)^(b)

- 1 - meltability
- 2 - viscosity, °E

- A. meltability, g/kg.hr.
- B. liming time, days