

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА КОЛЛАГЕНА ДЕРМЫ

О.О. БАБЛОЯН и В.М. ГОРБАТОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР

Т.М. КОРМИЛЬЧИКОВА и О.А. ПОПЕРНАЦКИЙ

ВПО "Совзлейжелатинпром", Москва, СССР

Одним из рациональных методов использования коллагенсодержащего сырья в мясной промышленности является его переработка в желатин и искусственные колбасные оболочки. В производстве желатина и колбасных оболочек из разволокненного коллагена, называемых в СССР "белкозином", основными химическими процессами являются щелочные и кислотные обработки сырья.

Технологический цикл производства высококачественного желатина и белкозина по традиционной технологии составляет 2-3 мес., в том числе 1-2 мес. занимают пассивные технологические процессы известкового зодения сырья с целью подготовки структуры коллагена к превращению в желатин или разволокненную массу для формования колбасных оболочек.

Нами разработаны ускоренные способы подготовки сырья к превращению в желатин и белкозин с полной заменой пассивного процесса известкового зодения щелочно-солевой обработкой в растворах едкого натра в присутствии обезвоживающей соли.

Щелочные воздействия на дерму шкур крупного рогатого скота (далее кр.с.) вызывают химическую модификацию свойств белков. Структурная стабильность коллагена при этом снижается, что проявляется в уменьшении температуры сваривания дермы, увеличении выплавляемости из нее желатина под действием горячей воды.

Для выявления влияния состава раствора при щелочно-солевой обработке на физико-химические свойства коллагена дермы к.р.с. средние пробы сырья обрабатывали по следующей схеме:

- Солевание: содержание Na_2SO_4 - 140 г/л; температура 18-20°C; жидкостный коэффициент (далее ж.к.) - 3,0; продолжительность 2 часа.
- Щелочно-солевая обработка: ж.к. - 3,0; NaOH - 50 г/л, Na_2CO_3 - 140 г/л; температура - 18-20°C; продолжительность от 12 до 48 час.
- Отмывка от щелочи в солевом растворе: используется отработанный раствор после солевания, продолжительность 2 часа.
- Нейтрализация до $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$: производится расчетным количеством серной кислоты.
- Промывка в проточной воде: до отсутствия ионов CO_4 в промывных водах.

Известковое зодение проводили в насыщенном растворе гидрата окиси кальция (12 г/л) при температуре 18-20°C с перезолками через каждые 7 суток. Обеззоливание проводили сульфатом аммония с последующей промывкой от ионов SO_4 . Все обработки проводили на шпальт коллагена, полученном из воротковой части шкуры к.р.с. развесом 25 кг. Препараты исходного и обработанного коллагена для физико-химических анализов получали спирто-эфирной сушкой.

Изменения важнейших физико-химических показателей дермы шкур к.р.с. в процессах длительного известкового зодения и короткой, но более интенсивной щелочно-солевой обработки представлены в табл. I, из которой видно, что общий и амидный азот дермы легко изменяются под влиянием щелочных воздействий. Это обусловлено удалением из дермы растворимых азотистых соединений, а также отщеплением амидов глутаминовой, аспарагиновой кислот и распадом аргинина.

Известно, что чистые препараты коллагена содержат 17,8-18,2% общего азота, в то время как легкорастворимые в процессах химических обработок неколлагеновые белки (НКБ) дермы к.р.с. общего азота содержат значительно меньше: альбумины и глобулины - около 15%; мукополисахариды - до 12% [1].

Дерма шкур к.р.с., исследованная нами, содержала 0,7% амидного азота; при химических обработках в процессе подготовки сырья в производствах желатина и белкозина содержание амидного азота снижалось до 0,1-0,2%, однако содержание общего азота несмотря на это по мере удаления из сырья НКБ возрастало с 15,8 до 17,8%.

Для оценки степени "очистки" коллагена от сопутствующих веществ определяли содержание в сырье оксипролина и тирозина.

Оксипролин - специфическая для коллагена аминокислота, используемая для количественного определения коллагеновых белков, которых в дерме шкур к.р.с. около 85%. Содержание оксипролина в чистых препаратах коллагена около 13%. С увеличением интенсивности известкового зодения или щелочно-солевых обработок и очищением дермы от НКБ содержание оксипролина возрастало от 11,6% в исходном сырье до 12,8-13,2% в сырье после 60-80 суток известкового зо-

Таблица I

Объект	Азот, %		Оксипро- лин, %	Тирозин, %	Мукополисаха- риды, %		Фак- тор чи- сто- ты, опр/ тип	pH	ИЭТ	Тем- пера- тура сва- рива- ния, °C	Вы- плав- ляе- мость, %/час
	общий	амидный			глюкоз- амин	гексо- зы					
Исходное сырье	15,8	0,71	10,6	1,04	0,82	0,68	10,2	7,2	66,0	0,1	
То же, после извест- кового зольения,											
2 суток	17,2	0,60	11,9	0,83	0,45	0,51	14,3	7,0	65,5	0,3	
7 суток	17,3	0,52	11,9	0,76	0,31	0,50	15,6	6,0	64,0	0,5	
30 суток	17,5	0,28	12,6	0,51	0,28	0,34	24,8	4,8	58,0	2,8	
60 суток	17,8	0,20	12,8	0,36	0,22	0,32	35,7	4,7	52,5	2,9	
80 суток	18,2	0,15	13,2	0,20	0,01	0,28	66,0	4,6	46,0	3,2	
То же, после щел- очно-солевой обработки:											
50 г/л NaOH											
140 г/л Na ₂ SO ₄											
12 часов	17,2	0,35	11,9	0,56	0,33	0,46	21,3	5,0	59,5	1,0	
20 часов	17,4	0,32	12,0	0,49	0,23	0,31	24,5	4,9	54,0	2,7	
28 часов	17,5	0,28	12,4	0,42	0,22	0,29	29,5	4,8	49,5	3,5	
48 часов	17,8	0,25	12,8	0,28	0,11	0,28	45,5	4,7	48,0	4,0	

ления или соответственно 24-48 часов щелочно-солевых воздействий.

Неколлагеновые белки шкуры, количество которых в дерме к.р.с. около 10%, характеризовали содержанием тирозина. Количество тирозина в дерме к.р.с. около 1%, в то время как сами НКБ содержат тирозина значительно больше: глобулины до 7%, альбумины и мукополисахариды до 5%.

Соотношение двух характерных аминокислот оксипролина и тирозина в данной работе принимали за фактор чистоты сырья или полуфабриката. Из табл. I видно, что содержание тирозина в процессе щелочных воздействий снижается с 1,04 в исходном сырье до 0,4-0,5% для препаратов коллагена, прошедших 30-60 суточное известковое зольение или 20-24 часовую щелочно-солевую обработку при концентрации едкого натра 50 г/л, т.е. для условий химических обработок, используемых в производствах пищевого желатина и белкозина [2]. Фактор чистоты коллагена по сравнению с исходным показателем возрастает в 2,5-3 раза для препаратов, подготовленных к превращению в желатин или белкозин.

По современным представлениям о строении коллагена, межмолекулярные поперечные связи, ответственные за нерастворимость коллагена, сосредоточены в основном в концевых неспиральных участках молекул коллагена - так называемых телопептидах, также как и НКБ богатых тирозином. Удаление телопептидов при модификации структуры коллагена не только облегчает выплавление желатина, но и резко снижает антигенную активность и пирогенность медицинского желатина, а также улучшает свойства фотографического анализа.

Кроме телопептидов, в межмолекулярном скреплении структуры коллагена принимают участие находящиеся в основном веществе соединительные ткани углеводно-белковые компоненты - глико- и мукопротеины. Мукополисахариды нерастворимы в воде, их относят к "структурным" неколлагеновым белкам соединительной ткани, т.к. углеводные компоненты скрепляют полипептидные цепи коллагена посредством гликозидной и эфирных связей [3]. Толщина, расположение, прочность и эластичность соединительнотканых волокон в последнее время связываются многими исследователями с составом и количеством высокополимерных глюкозаминогликанов в соединительной ткани как агентов, стабилизирующих структуру коллагена [3-5].

Для количественной оценки углеводной части глико- и мукопротеинов параллельно с определенным тирозином, характеризующего белковую часть НКБ, определяли гексозамины и гексозы.

Из данных табл. I видно, что в процессе щелочных воздействий на дерму аминсахара легко разрушаются и практически полностью удаляются вместе с межволоконным веществом соединительной ткани, в то время как гексозы, по современным представлениям о строении коллагена частично входящие в состав коллагеновых волокон и даже самих полипептидных цепей, удаляются лишь на

50-70%. При режимах обработок, применяемых в производстве пищевого желатина и белкозина, удаляется лишь около 50% нейтральных сахаров соединительной ткани. Удаление части щелочно-растворимых мукополисахаридов имеет важное значение для получения высококачественного желатина, а также увеличения количества связанной влаги в дерме с целью улучшения упруго-эластических свойств полуфабриката перед механическим разволокнением в производстве белкозина.

Продолжая рассмотрение данных табл. I, можно заключить, что в результате "разрыхления" дермы и очистки ее от НКБ, выражающейся в разрушении амидов кислот и частичном удалении мукополисахаридов соединительной ткани, происходит определенная химическая модификация структуры коллагена. Изоэлектрическая точка белка, со слабощелочной области pH сдвигается в кислую область и колеблется в пределах pH 4,7 - 5,0 для препаратов коллагена, имеющих высокие показатели фактора очистки.

Как видно из данных табл. I, скорость выплавления желатина из дермы по мере возрастания интенсивности его щелочной обработки увеличивается в десятки раз для сырья, подвергнутого 1-2 месячному известковому зольению (условия переработки коллагена в желатин и белкозин по традиционному методу) или 1-2 суточной щелочно-солевой обработке в 5%-ном растворе едкого натра.

В табл. 2 приведены физико-химические показатели первых двух фракций желатина, полученных после традиционного известкового зольения дермы к.р.с. и короткого щелочно-солевого воздействия, а в табл. 3 представлены данные, характеризующие основные показатели качества белкозина после тех же обработок.

Сравнительное исследование изменений свойств дермы к.р.с. в процессах подготовки сырья к экстракции желатина и получению белкозина известковым и щелочно-солевыми способами, качественные показатели желатина и белкозина, представленные в табл. 2 и 3, а также привлечение для обсуждения данных по модификации структуры коллагена результатов электронномикроскопических исследований и дифференциально-термического анализа, которые докладывались нами ранее на Международных Конгрессах работников мясной промышленности [6-7], позволяют утверждать, что нет существенной разницы в характере изменения структуры коллагена при действии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 30 суток и NaOH (в присутствии Na_2SO_4) в течение 20-28 часов.

Однако, последний действует более интенсивно благодаря тому, что едкий натр создает в растворе более высокую концентрацию гидроксильных ионов, чем насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Использование односуточного щелочно-солевого способа обработки коллагена, содержащего сырье вместо 30-60 суточного зольения в производстве желатина и белкозина позволяет не только значительно сократить продолжительность технологических процессов, но и улучшает качество продукции.

Таблица 2

Номер фракции	Влага, %	Зола, %	pH 1%-ного раствора	Изоэлектрическая точка, pH	Вязкость 17,75% раствора при 40°C, сп	Крепость студня, г	Температура плавления студня, °C	Прозрачность, балл
Желатин, полученный после 45 суток зольения								
1	8,3	0,7	5,7	4,9	126,1	2890	32,5	4,8
2	8,4	0,4	5,9	4,9	115,6	2760	31,0	5,2
Желатин, полученный после щелочно-солевой обработки, 28 часов								
1	9,4	0,9	5,9	4,9	198,3	3220	34,0	5,8
2	9,1	0,8	6,0	4,9	145,9	2900	33,0	6,2

Таблица 3

Показатели	Требования стандарта	Известковый способ разрыхления, 30 суток	Щелочно-солевой способ разрыхления, 20 часов
Ширина сложенной вдвое оболочки, мм	I34+4	I35	I33
Масса I м2 оболочки, г	88-I24	99	96
Содержание дубильных веществ (в пересчете на формальдегид), %	Не более 0,6	0,20	0,15
Содержание влаги, %	10-20	15,4	15,0
Разрывное усилие в мокром состоянии, кгс			
в продольном направлении	Не менее 2,4	2,99	4,04
в поперечном направлении	Не менее 3,2	4,21	5,66
Водная вытяжка из оболочки, pH	Не менее 4,5	5,45	6,32

ЛИТЕРАТУРА

1. Blažej A., Galatik A., Markušovska E., Beurteilung der Blösse. Osterreichische Leder- und Hautwirtschaft, 1969, 13-18.
2. Баблюя О.О., Шестакова И.С., Чернов Н.В. Способ получения желатина. Авторское свидетельство СССР, № 161451 от 05.04.63. Бюллетень изобретений, 1963, 7.
3. Мазуров В.И. Биохимия коллагеновых белков. Издательство "Медицина", М., 1974, 248 с.
4. Джексон Д.С., Стевен Ф.С. Строение коллагеновых волокон, в сборнике "Современные биохимические и морфологические проблемы соединительной ткани", Издательство "Наука", Новосибирск, 1971, с.13-21.
5. Jackson D.S., Bentley I., в кн. "Treatise Collagen", New-York, 1968, vol 2, p.189-198.
6. Баблюя О.О., Тузова Н.Н. Электронно-микроскопическое исследование изменения структуры коллагена оссеина в процессе его обработки. Труды XIX Европейского Конгресса работников НИИ мясной промышленности, Париж, т.3, с.1299-1308.
7. Баблюя О.О., Горбатов В.М., Шипкин Ю.Л. Модификация структуры коллагена под воздействием щелочно-солевых обработок. Труды XXII Европейского Конгресса специалистов по исследованию мяса, Мальма, 1976, т.1, А 14, с.1-6.