

И. П. СТЕФАНОВИЧ

К/84604

КВАШЕНИЕ
МЕХА



ГИЗЛЕТПРОМ * 1945



Настоящая работа И. П. Стефановича посвящена вопросу обработки мехового сырья хлебными квасами. В работе представлен анализ значения исходных материалов, применяемых при квашении, разобраны происходящие в квасильной ванне биохимические процессы, рассмотрены специфические воздействия хлебного квашения и методы обработки шкурок хлебными квасами; давая оценку существующих методов, автор намечает мероприятия по рационализации процесса. Книга может быть полезной в практике мехового производства; предназначена для высших и средних технических ра-

КВАШЕНИЕ МЕХА

ГИЗЛЕГПРОМ - 1945

ВВЕДЕНИЕ

Квашение (киселевание) — один из наиболее старых способов обработки, который и теперь сохранил значительное место в технологии мехового производства. Хотя за последнее время в меховой промышленности общепринятым стал пикельно-хромовый метод выделки шкур, но для обработки некоторых особенно ценных видов сырья, как, например, для караля, квашение полностью сохранило свое значение. Это объясняется тем, что данный метод обеспечивает выпуск фабрика исключительно высокого качества. Ни один какой-либо другой способ выделки не в состоянии создать такую большую мягкость и пластичность кожаной ткани, которые свойственны шкурам, обработанным хлебными квасами.

Однако режим хлебной выделки до последнего времени не подвергался сколько-нибудь внимательному изучению и по существу сохранился в том виде, как его применяли кустари.

В кожевенной промышленности обработка хлебными квасами давно уже вытеснена другими способами выделки. Это привело к тому, что данный способ остался, по существу, неизученным. За исключением исследований Вуда (Wood) (1), проведенных около 30 лет назад, в которых автор подошел к проблеме квашения только с точки зрения обеззоливающего и смягчающего действия, ограничив тем самым вопрос более узкими рамками, в кожевенной литературе сколько-нибудь существенных работ, посвященных квашению, не имеется.

Пионерами в области более углубленного изучения хлебного метода выделки явились некоторые отечественные научно-исследовательские организации, в первую очередь Центральная научно-исследовательская лаборатория Главмехпрома (ныне Научно-исследовательский институт меховой промышленности), а также Научно-исследовательская лаборатория

бродильной промышленности НКПП и Московский технологический институт НКЛП, выполнившие, начиная с 1933—1935 г., ряд работ. Эти работы позволили пересмотреть истарн сложившиеся взгляды о сущности обработки меха квашением и наметить, а в ряде случаев и довести до практической реализации в промышленности, новые, более совершенные методы выделки шкурок.

Установление специфического действия хлебного квашения представляет собой весьма сложную задачу. Действительно, если в общепринятом пикельном методе выделки шкурка загружается в раствор только кислоты и соли¹, причём особенностью воздействия этой системы на белки кожаной ткани в смысле создания известных товарных свойств готовой продукции выявлена еще не окончательно, то при квашении на неё воздействует ванна значительно более сложного состава. Исходный материал, наиболее употребительный при квашении. — мука или мучные отруби — содержит крахмал, белковые вещества, клетчатку, протеолитические и диастатические ферменты, которые при возникновении процессов брожения дают начало целому ряду продуктов распада белка и крахмала. При ображивании включается действие микроорганизмов, приводящее к образованию путем сложного цикла превращений той или иной органической кислоты, а также ряда побочных продуктов, например, газов. Система «квасильная ванна — шкура» все время находится в состоянии своего рода динамического равновесия, когда одни продукты, образуясь в ванне, дают начало ряду других. Поэтому установление совокупности воздействий на кожаную ткань шкуры представляет задачу, весьма трудную и, вероятно, еще полностью неразрешённую.

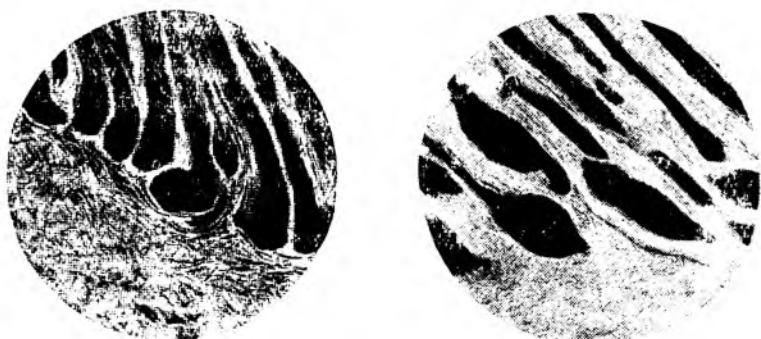
Целью настоящей работы является анализ значения исходных материалов, употребляемых при квашении, возникающих в ванне сложных биохимических процессов и установление специфических особенностей, обуславливающих отличие хлебного метода выделки от пикельной системы. На основе этого материала даётся оценка существующих методов обработки шкурок квашением и намечаются мероприятия по рационализации данного процесса.

Рассмотрение основных особенностей квасильной ванны производится на основе изучения «нормальной» квасильной ванны из овсяной муки, принятой в настоящее время при квашении каракулево-смушкового сыра.

¹ Вопрос о сущности пикельющего действия является вполне самостоятельным и здесь не рассматривается.

1. ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРОКВАШЕННЫХ ШКУРОК

Изучение микроструктуры проквашенных шкурок и выявление специфических особенностей их строения по сравнению с необработанным сырьем и шкурками, прошедшими пикелевание, является одним из краеугольных моментов, лежащих в основу объяснения сущности действия хлебных квасов. Изменения, происходящие в шкурке в результате обработки квашением, весьма характерны и типичны и вполне объясняют особенности товарных показателей продукции.



а б
Рис. 1. Микроструктура шкурок каракуля (по Зубину)
а—сырье, б—после квашения;

Согласно работам, выполненным А. М. Зубиным², эти изменения заключаются в частичном или полном отслаивании эпидермиса и повреждении волосяных сумок и луковиц — момент, определяющий характерное для проквашенной шкурки ослабление прочности волосяного покрова (рис. 1). Повреждаемость белков эпителия находится в обратной зависимости от степени их ороговения. Так, кератины никаких видимых изменений не претерпевают, в то время как неороговелые белки мальпигиева слоя подвержены чрезвычайно резким деформациям. Это обстоятельство, например, стоит в тесной связи с так называемой «выходностью» волосяного покрова и имеет большое технологическое значение.

У таких видов меха, как заяц-беляк, отличающихся развитым волосяным покровом, волосяные луковицы находятся в стадии полного ороговения. Поэтому при квашении шкурок зайца-беляка волосяной покров остается достаточно

прочно связанным с дермой в течение всего времени обработки.

Иное наблюдается при квашении каракуля. В этом случае, поскольку волосяной покров в момент убоя животного находился в стадии интенсивного роста, при обработке шкуры квашением происходит заметное повреждение волосяных луковиц. При отсутствии должного контроля это может привести к порче обрабатываемой партии сырья. На практике указанное обстоятельство служит даже своеобразным критерием проквашенности — при появлении ослабленного волосяного покрова шкуры считаются выделанными и подлежат выгрузке из ванны. Факт ослабления связи волоса и дермы при квашении используют на практике при обработке ряда видов меха, требующих удаления грубого острого волоса, ухудшающего их внешний вид. Это, например, имеет место при выделке щипаной пуховой козлины, так называемого муфлона, морского котика и др.

Коллагеновый комплекс дермы, слагающийся в сырой шкуре из отдельных монокристаллических взаимопереплетающихся волокон, при квашении распадается на «открытые» волокна более тонкого строения, чем получаемые при пикелевании. Эта глубокая разрыхленность дермы, характеризующаяся при рассмотрении в микроскоп сильной штрихованностью волокон, и обеспечивает высокие пластические товарные свойства шкур, выделанных квашением.

Более детальные исследования действия квасильной ванны были произведены А. М. Зубиным на изолированных коллагеновых волокнах и волосяных сумках. Коллагеновые волокна были получены из кожи бугая, взятой в области холки, где представляется возможным легкое отделение единичных пучков. Волосяные сумки были взяты из шкурки каракуля пресно-сухой консервировки. Как уже было указано выше, находясь в стадии интенсивного роста, они наиболее чувствительны к различным воздействиям.

Опыты дали следующие результаты. Коллагеновый пучок после обычной отмоки представляет монокристаллическое образование со средним диаметром порядка 135 μ . Механические воздействия, имитирующие разбивку, приводят обычно к распаду пучка на два толстых волокна диаметром около 70 μ .

В поляризованном свете пучок ведет себя, как анизотропное тело, характеризующееся величиной запаздывания лучей равной 134 м μ . Величина нагрузки при разрыве пучка — 150 г.

В результате анализа различных вариантов квасильных обработок пучка были сделаны следующие выводы. Влияние квасильной операции в основном сводится к разделению пучка

на более элементарные волоконца толщиной порядка 6,6 μ , образующие «рассыпанную» структуру. Механические воздействия стимулируют раскрытие пучка. Наблюдения в темном поле микроскопа, а также в поляризованном свете, никаких изменений по сравнению с отмочным материалом не дало. То же касается и прочности волокна в целом.

Таким образом, в области коллагеновой ткани дермы можно констатировать разрыхление и своеобразное разволокнение, «раскрытие» пучка без сколько-нибудь заметных изменений тонкой структуры. В обычных пикельных, т. е. кислотнo-солевых системах, столь глубокого разволокнения пучка не наблюдается.

Изучение действия обычной квасильной ванны на волосяную сумку дало следующие результаты.

Вначале была исследована крепость связи волосяного покрова и дермы на динамометре Дефордена (²). Испытание отмоченной шкурки показало, что в 30 случаях из ста, даже при полной нагрузке аппарата, отсутствовало вырывание волоса, в 70 случаях вырывание происходило при напряжении 1,2 г на волос, причем волос или выдергивался вместе с луковицей или же обрывался.

Во всех исследованных способах квашения наблюдалось постепенное снижение величины напряжения вырывания. Так, например: 1. 2 и 6-суточная обработка дала соответственно следующие величины напряжений: 0,95, 0,88, 0,42 г на волос. Повреждения затрагивают в основном неороговелые эпителиальные компоненты волосяной сумки: они набухают, пептизируются и частично растворяются. Внешнее корневое влагалище, построенное из эпителиальной ткани с четко выраженной клеточной структурой, превращается в аморфную набухшую массу. Так же происходит растворение связывающих элементов во внутреннем корневом влагалище, приводящее к его разрыхлению и нарушению связи со стержнем волоса, что и обуславливает снижение прочности закрепления волоса на шкурке. Наряду с этим отмечается повреждение вещества волоса в области луковицы и прилегающей к ней части стержня, т. е. участков, характеризующихся наименее ороговевшей структурой. Понятно, в зависимости от интенсивности воздействия на волосяную сумку степень поврежденности варьируется в достаточно широких пределах; это позволяет проводить технологическую обработку шкурок до того момента, когда указанные изменения белков эпителия приведут к разрушению шкурки в целом.

Описанные выше изменения в шкурке настолько характерны, что они позволили А. М. Зубину создать метод оценки

проквашенности, вполне доступный для производственного контроля в условиях меховых предприятий.

Таким образом, все изложенное выше позволяет высказать ряд соображений по существу общепринятой оценки сущности квашения. Определение специфичности квасильной ванны было высказано еще Вудом в его упомянутой выше работе. По Вуду основным началом квасильной ванны является действие органических кислот, образующихся в определенном соотношении в процессе брожения исходных материалов.

Кислотное действие усиливается выделяющимися при брожении газами, которые способствуют разрыхлению и, следовательно, лучшему поглощению кислот. Наконец, мучные отруби адсорбируют жировые вещества, грязь и т. д. Примерно ту же оценку действия квасильной ванны приводит Н. В. Чернов⁽²⁾.

Не отрицая более благоприятного действия ванны (пикеля), содержащей органические кислоты вместо минеральных, принятых при обработке меха, нельзя согласиться с тем, что пикель даже при наличии газового действия сможет вызвать столь резкие и специфические изменения шкурки, в первую очередь ее эпителиальных образований. Таким образом, изложенное мнение Вуда не выдерживает серьезной критики, так как факт глубоких повреждений белков эпителия в данном случае не может быть объяснен сколько-нибудь удовлетворительно.

Характерные изменения гистоструктуры кожной ткани проквашенной шкуры весьма близки к изменениям, вызываемым при проведении мягчения панкреатическими ферментами, например, посредством препарата «оропон», а еще более близки к изменениям, наблюдаемым при действии растительного фермента папайна. Поэтому имеются все основания предполагать, что при квашении кроме пикелюющего и газового воздействия возможен протеолиз растительными протеиназами, содержащимися в исходных материалах, в частности, в муке.

Не касаясь детально эффекта промягченности¹, отмечаем чисто внешние показатели: приобретение шкуркой своеобразного «тряпичного» состояния, разрыхленность, потерю упругих свойств и ослабление связи волоса и дермы. Основные изменения, претерпеваемые при этом коллагеновой тканью дермы, в значительной мере объясняются разрыхлением (Кюнтцель) или пептизацией (Стиасни) за счет структурных

¹ По этому вопросу отсылаем к достаточно исчерпывающим руководствам Стиасни или Чернова по кожевенной химии.

и химических изменений в болке, не связанных с образованием растворимых продуктов белкового распада.

2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НОРМАЛЬНОЙ КВАСИЛЬНОЙ ВАННЫ

Для установления процессов, происходящих при изготовлении хлебных квасов и при воздействии их на шкуру, мы рассмотрим далее общий порядок приготовления квасильной ванны и проведения квашения согласно типовой, применяемой в меховой промышленности, схеме квашения каракуля окуночным способом на овсяной муке.

Хлебные квасы готовят из грубо размолотой овсяной муки в количестве около 10—15% и поваренной соли—4—5% от объема воды. Муку размещивают в воде при температуре около 40° и выдерживают около суток для закисания, которое идет весьма энергично и сопровождается выделением газов. В результате происходит накопление органических кислот, обычно в пределах 3—5 г в пересчете на молочную кислоту. Шкурки, прошедшие отмоку и мездрение, загружают в ванну, куда предварительно добавляют поваренную соль и некоторое добавочное количество муки. Обработка шкурок продолжается несколько суток (4—6), до полного прокваса, определяемого мастером на основе практического опыта по совокупности ряда признаков: достижения своеобразного тряпичного состояния шкур, некоторого ослабления волосяного покрова и появления при надавливании характерной белой полоски на мездряной поверхности шкурки и ряда других.

В продолжение всего процесса квашения происходит постепенное нарастание кислотности ванны, достигающее обычно в момент выгрузки шкур 8—12 г л молочной кислоты.

В соответствии с приведенной выше схемой будут рассмотрены свойства исходного материала (муки), роль и значение продуктов брожения, микробиологические процессы, протекающие в квасильной ванне, и, наконец, химизм воздействия квасильной ванны на шкуру.

3. ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ ПО ХИМИИ ЗЕРНА И МУКИ

Зерно злаков состоит из трех главных составляющих: зародыша, эндосперма и оболочек, из которых каждая несет вполне определенные функции, обуславливающие протекание биохимических процессов при обработке квашением.

С этой точки зрения наибольшее значение имеют крахмал и белковые вещества (клейковина) эндосперма, белковые вещества зародыша и, наконец, ферменты как диастатические, так и протеолитические, локализующиеся в периферийных слоях и зародыше зерна.

Для примера можно привести данные, полученные Стефановичем и Аведжан⁽¹⁾, изучивших влияние различных составных частей овсяной муки на протекание процесса квашения шкур зайца-беляка.

Так, величина диастатической силы овсяной муки, определяемая по методу Кольбаха (Kolbach), которая характеризует интенсивность осахаривающего действия содержащихся в зерне диастатических ферментов в зависимости от степени отсева, определяется следующими данными:

Непросеянная овсяная мука	50,3
Отсев, содержащий отруби и шелуху	55,7
Отсев, содержащий муку, просеянную сквозь сито с ячейками в 1,5 мм	45,3

Протеолитическая сила овсяной муки, применяемой обычно при квашении, выше, чем ржаной или кукурузной.

С этой точки зрения весьма существенно употребление для квашения не пищевой муки, в которой удалены как зародышевая часть, так и периферийные участки зерна, а измельченного зерна со всеми его слагающими.

Отсюда заслуживает серьезного внимания факт применения кустарями, как например, в селе Дунилово Шуйского района, где квашение шкурок зайца велось с давних времен, так называемой «толчеи» — грубо измельченного в однородную массу зерна в специальной установке, действующей подобно ступке.

Активность ферментативных процессов, как правило, с прорастанием злака резко возрастает (подробнее этот вопрос будет разобран несколько ниже).

Злаки, употребляемые для квашения, относятся к группе богатых крахмалом, который при сбраживании служит исходным материалом для образования органических кислот. Их примерный химический состав виден из следующих данных⁽⁶⁾ (табл. 1).

Химический состав злаков

Наименование злака	Вода (в %)	Азотистые вещества (в %)	Безазотистые вещества (в %)	Жир (в %)	Клетчатка (в %)	Зола (в %)
Пшеница	13,4	11,4	69,7	1,9	1,8	1,8
Рожь	15,06	11,52	67,81	1,79	2,11	1,71
Ячмень	12,38	12,29	65,78	2,51	4,46	2,58
Овес	12,81	10,25	59,68	5,27	9,97	3,02

Состав зерна зависит от ряда факторов: ботанической разновидности, климатических условий, состава почвы, примененных удобрений, условий последующего хранения, а именно: влажности, температуры, содержания в воздухе кислорода и углекислоты и т. д.

Таким образом, чтобы быть уверенным в правильности течения процесса квашения, необходимо кроме обычно принятого контроля квасильной ванны (содержания кислот и соли, температуры) иметь представление о качестве примененной муки. Действительно, состав муки, количество углеводов, активность диастатических ферментов определяют характер накопления кислоты. Активность протеолитических ферментов связана с явлениями белковых превращений. Начальная кислотность, наличие свободных сахаров, зараженность микрофлорой обуславливают то или иное направление микробиологических процессов и т. д.

Вкратце остановимся на изменениях, происходящих в зерне при его проращивании. Это имеет значение для понимания свойств другого материала, рекомендованного на основе работ по квашению, проведенных ЦНИЛ Главмехпрома и ЦНИЛ бродильной промышленности¹, а именно: солодовых ростков.

Солод — продукт, содержащий значительное количество диастатических ферментов и широко употребляемый в пивоварении, получается путем проращивания предварительно замоченного ячменя в определенных условиях температуры и влажности. При проращивании происходит развитие зародыша листка и корешка, что связано с изменением анатомического строения и химического состава зерна.

¹ Работы ЦНИЛ бродильной промышленности были выполнены по договору и заданию ЦНИЛ ГМП.

В процессе прорастания в зерне происходит накопление органических и фосфорной кислот, которые обуславливают высокие буферные свойства, стабилизирующие значение pH. Возникновение жизненных процессов при проращивании дает толчок к повышению активности и к значительным изменениям в ферментативном комплексе.

Проращивание длится 6—8 дней, после чего материал поступает в сушку. Затем солодовые ростки посредством механических приспособлений отделяют от зерна. В готовом виде они представляют собой рыхлую, гигроскопическую массу от желтого до коричневого цвета.

Различают солодовые ростки пищевого (1 сорт) и кормового (2 сорт) назначения.

По Леберле (7) химический состав солодовых ростков следующий (в %):

Вода	10
Азотистые вещества	24
Жиры	2
Безазотистые вещества	42
Клетчатка	14
Зола	8

Качество солодовых ростков регламентируется временными техническими условиями.

Крахмал и продукты его распада

Крахмал является исходным материалом, из которого образуются органические кислоты, газы и другие продукты. Поэтому первоочередной задачей технолога-меховщика должно быть наиболее полное использование крахмала. С этой точки зрения мы и подойдем к рассмотрению данного вопроса.

Крахмал представляет собой нерастворимые в воде зерна кристаллического строения, размер которых колеблется в пределах 40—50 м для ржи и 9—10 м для овса. Это обстоятельство следует учесть при обсуждении вопроса о возможном смягчающем, «жирующем» действии крахмала вследствие проникания его в межволоконное пространство (мнение, которое нередко можно услышать со стороны старых меховщиков-практиков).

В горячей воде крахмал набухает и затем переходит в коллоидное состояние (клейстер). Температура клейстеризации лежит в пределах 55—80°.

Распад крахмала с образованием мальтозы под действием диастатических ферментов находится в тесной связи с предварительной его клейстеризацией. Так, неоклейстеризованный крахмал практически не осахаривается; на пороге же возникновения клейстеризации осахаривающийся эффект резко возрастает. Это можно видеть из следующих данных Линтнера (*) (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Количество гидролизованного крахмала (в % к сухому веществу)
за 4 часа

Род крахмала	При температуре			
	50°	55°	60°	65°
Картофельный	0,13	5,03	52,68	90,34
Ржаной	25,2	—	39,7	94,5
Овсяной	9,4	48,5	92,5	93,4
Ячменный	12,13	53,3	92,81	96,84

На основании цифр таблицы можно сделать вывод, что при обычном способе подготовки квасильной ванны, когда клейстеризация крахмала не проводится, поскольку установленная мегдиковой температура (40°) для этой цели явно недостаточна, накопление кислоты может идти главным образом за счет более простых углеводов. Крахмал же, составляющий большую часть муки, используется нерационально и в значительных количествах является отходом. Понятно, что в условиях достаточно длительной обработки некоторый гидролиз крахмала будет все же происходить.

Таким образом первый этап рационально построенной методики квашения на муке должен был бы заключаться в клейстеризации крахмала и последующем переводе его диастатическими ферментами в мальтозу и глюкозу. Мальтоза и глюкоза образуются в процессе гидролиза крахмала при воздействии диастатических ферментов, пройдя ряд промежуточных продуктов. Процесс ферментативного распада крахмала весьма сложен и в полной мере еще не изучен. Так, например, при ферментативном гидролизе различают явления разжижения и осахаривания крахмала. Согласно Хржащу (Chrzaszcz) (") разжижающая и осахаривающая способность различных препаратов солодов изменяется в самых разнообразных направлениях, что видно из следующих данных (табл. 3).

Разжижающая и осаживающая способность солодов

Род солода	Относительная разжижающая способность	Относительная осаживающая способность
Ячменный	100	100
Пшеничный	350	320
Ржаной	375	75
Овсяной	210	45

С внешней стороны образование промежуточных продуктов может быть определено путем окрашивания гидролизата слабым раствором иода. По мере протекания гидролиза окраска меняется от голубой через фиолетовые и красно-бурые оттенки до полного обесцвечивания. Оптимальные условия действия амилаз растительного происхождения лежат в слабо кислой зоне, при рН около 5. С повышением температуры активность амилаз возрастает, достигая максимума при 45—50°. Дальнейшее повышение температуры вызывает разрушение фермента.

Протеолитические ферменты

Выдвинутые в начале работы аргументы, говорящие о весьма далеко идущей аналогии между микроструктурой проквашенной шкуры и промягченной панкреатическими ферментами, заставляет более детально остановиться на изучении свойств протеолитических ферментов, содержащихся в растительных материалах, которые применяются при квашении, а именно овсяной муке и солодовых ростках.

Определенное суждение о природе фермента можно иметь по характеру его воздействия на тот или иной субстрат. С другой стороны, его свойства возможно также установить по конечным продуктам реакции, а также по оптимальным условиям действия, т. е. по рН среды, способам активации и т. д.

Ферменты, расщепляющие белки и продукты их распада (протеазы), отличаются способностью гидролизовать связь —СО—NH— (пептидную связь). В зависимости от характера воздействия ферментов на тот или иной субстрат они могут быть разделены: на группу протеиназ—

способных расщеплять нативные белки, и на группу пептидаз, воздействующих на продукты распада белка.

Протеиназы, в свою очередь, классифицируются в зависимости от заряда белка, на который они могут воздействовать.

Не касаясь описания свойств весьма широко изученных и описанных протеиназ трипсазы и пепсиназы, действующих в первом случае в слабо щелочной (белок — анион) и во втором — в сильно кислой среде (белок — катион), мы вкратце остановимся на характеристике только лишь наиболее интересных нас ферментов. К ним относятся тканевые и растительные протеиназы, а также протеиназы дрожжей, по своим свойствам являющиеся как бы переходной ступенью от пепсиназы к трипсазе, но в то же время обладающие рядом только им присущих характерных особенностей.

Оптимум действия ферментов этой группы лежит в пределах рН 4—6. Температурный оптимум для них по данным Вальдшмидт-Лейтца (Waldschmidt-Leitz) находится около 65—70°.

К тканевым ферментам относится катепсин, обнаруженный в ряде животных органов, в частности в селезенке и печени.

Из растительных ферментов могут быть отмечены: папаин, полученный из млечного сока дынного дерева, и бромелин-протеиназа ананаса, обладающие высокой протеолитической активностью. К этой группе ферментов следует отнести также ферменты, вырабатываемые культурами *Aspergillus niger* и *Aspergillus oryzae*, примененные на основе работ ЦНИКП^а в качестве смягчителей кожи и проверенные автором совместно с М. Н. Милушиной применительно к выделке каракуля.

Далее следует ряд ферментов типа папаина, значительно меньшей активности, находящихся в семенах растений. Особенностью ферментов этой группы является их способность к активированию и парализации. В первом случае, кроме усиления воздействия фермента на субстрат увеличивается также количество субстратов, которые данные ферменты могут разрушить.

Например, неактивированный папаин расщепляет только белковые тела, после активации синильной кислотой он может разрушать также и лептон. Повышение активности папаина посредством синильной кислоты может быть представлено табл. 4 (3,6 г желатины, 8 мл ацетатного буфера и 50 мл раствора; температура 50°, данные таблицы представлены в мл $\frac{1}{5}$ N КОН, использованных при формольном титровании по Серенсену в 5 мл раствора (2^а)).

Действие папаина на желатину (по Рона)

Количество фермента и активатора (в г)	Время в часах					
	1/2	1	2	4	8	24
Папаин 0,1	0,08	0,20	0,32	0,40	0,52	0,81
„ 0,2	0,20	0,32	0,45	0,58	0,78	1,0
„ 0,4	0,21	0,33	0,49	0,62	0,80	1,02
„ 0,2 + 0,01 KCN	0,62	0,91	1,32	1,75	2,19	2,80

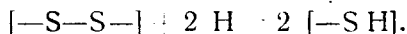
Данные таблицы показывают, что путем только одного повышения концентрации фермента нельзя достичь столь высокого усиления ферментативного действия, как при добавлении активирующих реагентов.

Ферменты рассматриваемой группы активируются следующими реагентами: синильной кислотой, сероводородом, цистеином, глутатионом, а также солями закисного железа. Роль активаторов может в известной мере объясняться их способностью образовывать комплексные соединения с солями тяжелых металлов, следы которых могут присутствовать в изучаемых субстратах, и тормозить действие фермента.

Весьма интересным обстоятельством является тот факт, что активирующим действием обладают восстановители, например цистеин, глутатион, и другие тиосоединения. Активирование синильной кислотой можно также рассматривать как восстановительный процесс:



Водород, восстанавливая дитиосвязи окисленной группы фермента, переводит их в активное состояние:



Таким образом, ферменты типа папаина могут существовать в двух формах, причем восстановленная форма обладает более высокой активностью.

Кроме способности ферментов рассматриваемой группы активироваться, отмечают тоже заметное тормозящее действие ряда веществ, главным образом примесей тяжелых металлов, окислителей, в частности соединений иода. Из изложенного видно, что активность ферментов этой группы помимо величины рН регулируется величиной окислительно-восстановительного потенциала системы, о чем будет сказано ниже (стр. 32).

Ферменты группы папаин — катапсин обнаружены в семенах ряда растений. Одними из первых исследователей в данной области были Арон и Клемпин (Aron и Klemplin) (27).

Детально изучал протеолитические ферменты пшеницы, ячменя, фасоли, сои, вики и др. Благовещенский (28). Им были изучены также и сопутствующие пептидазы и дипептидазы, причем было обнаружено неодинаковое соотношение ферментов в различных семенах. Так, например, вика богата ферментом, расщепляющим белки, но в ней отсутствует полипептидаза; в сое обнаружены полипептидазы при малом содержании дипептидазы, в клещевине наиболее велико содержание дипептидазы.

Дезагрегирующее действие растительных ферментов. Описание свойств ферментов злаков будет неполным, если не коснуться выдвинутого в последнее время рядом советских ученых и еще не получившего окончательного признания вопроса о дезагрегирующем действии протеиназ¹.

В литературе имеются известные указания о разжижении желатины под действием ферментов без образования аминного азота. В частности на этом принципе основан метод оценки протеолитической активности муки, предложенный уже достаточно давно Шидровитцем (Schidrowitz) и Шморлем (Schmorl) (29).

Рассмотренный ранее ферментативный протеолиз характеризовался образованием продуктов относительно глубокого распада белка в условиях весьма длительного (до нескольких суток) взаимодействия фермента и субстрата. В данном же случае показателен факт интенсивных изменений физических свойств субстрата (его вязкости, суммарного объема реагирующей системы и т. п.) в весьма короткий срок, измеряемый десятками минут.

Данные явления весьма просто установить, например, по вязкости желатины, пользуясь вискозиметром Оствальда. Кизель и Горюнова (31) применили dilatометрический метод измерения суммарного объема взаимодействующей системы. Наблюдения этих авторов, иллюстрируемые рис. 2, привели их к выводу, что при воздействии фермента и белка (в данном случае папаина, активированного синильной кислотой, и эдестина), происходят какие-то изменения коллоидального состояния субстрата, не связанные, очевидно, с заметным увеличением свободных аминных групп.

¹ Работы Резниченко и Козьминой (28), Розина (30), Кизеля и Горюновой (31) и др. периодически публикуются в журнале «Биохимия», начиная с 1937 г.

Резниченко, Козьмина и Старосельский⁽³²⁾ описали свойства выделенного ими из панкреатина препарата протеиназы, обладающего чисто дезагрегационными функциями. При воздействии этого фермента на белок образовавшиеся продукты распада диффундируют через мембраны, непроницаемые для нативных белков, и дают положительную биуретовую реакцию. Условия действия фермента, оцениваемые по его дезагрегирующему эффекту, например оптимальные значения pH, условия активирования и т. д., заметно отличаются от рассмотренных выше.

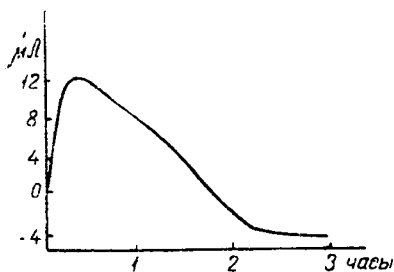


Рис. 2. Изменение объема 1%-ного раствора эдестона в зависимости от времени при обработке папаином (по Кизель Горюновой)

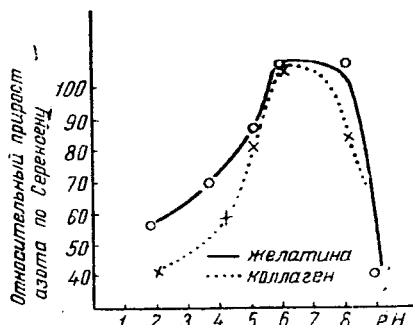


Рис. 3. Влияние pH на протеолитическое действие фермента овса (Г Стефановичу)

Свойства ферментов овса. Изучение свойств ферментов овса проводилось автором настоящей книги⁽³³⁾. Основные опыты были выполнены на ферментативной вытяжке, полученной посредством экстракции тщательно перемолотой овсяной муки, включавшей также и оболочки, 50%-ным раствором глицерина (отношение веса муки к весу раствора 1:2) при периодическом вращении в продолжение 3 суток с последующим тщательным фильтрованием.

Предварительные опыты с ферментативной вытяжкой на казеине, эдестине, желатине показали, что она воздействует на все эти белковые вещества, примерно, в одинаковой степени. В дальнейшем исследовании было решено остановиться на желатине как белке, наиболее близком по свойствам к коллагену. Одновременно производилась проверка действия фермента непосредственно на коллагене. Это действие оценивалось по приросту в растворе аминных групп методом формольного титрования по Серенсену. От метода Ван-Слайка пришлось отказаться вследствие его громоздкости. Применялся также метод зыплавки желатины из коллагена, пред-

ложенный Кюнтцелем (Küntzel) ⁽²²⁾ применительно к оценке выплавляемости зеленого коллагена и скорректированный затем Стефановичем ⁽²¹⁾ для анализа ферментативного действия. Метод основан на выдерживании обработанного коллагена при температуре 65° в продолжение 2 час. в растворе 2%-го ацетата натрия с последующим фильтрованием жидкости и определении в ней содержания перешедшей в раствор желатины.

Результаты опытов, касающихся влияния продолжительности, величины рН и условий активирования фермента, приведены в табл. 5—9 и на рис. 3. По этим данным можно судить, что изученный фермент является типичным представителем растительных ферментов, близких к папаину.

Т а б л и ц а 5

Действие фермента во времени

Продолжительность обработки (в часах)	10	24	26	48	72	92	100
Азот из желатины по Серенсену при 40° (в г/л)	—	0,230	0,261	0,325	—	0,527	—
Азот из коллагена по Серенсену при 35° (в г/л)	0,0029	0,0044	—	0,0073	0,0102	—	0,016

Т а б л и ц а 6

Выплавление желатины из коллагена во времени при 35°

Продолжительность обработки (в часах)	4	10	24	96
Отношение азота коллагена, перешедшего в желатину, к азоту нежелатинированного остатка	0,972	1,2	1,36	1,46

Т а б л и ц а 7

Влияние рН на протеолитическое действие ферментов овса

рН \ Субстрат	1,6	3,2	3,8	4,6	5,4	7,4	8
Желатина	52,4	64,3	—	80,8	100,0	100,0	38,1
Коллаген	39,6	—	54,2	75,0	100,0	79,2	—

**Выплавление желатины при обработке коллагена ферментом
в присутствии активаторов и парализатора**

Состав пробы	Без добав- лений	0,1% KCN	0,5% серно- кислого, железа	Серово- дород	0,02% моно- под уксус- ной кислоты
Относительный выход желатины из коллагена (в %)	100	176,5	168	133,5	83,3

Таблица 9

**Влияние активаторов на протеолитическое действие фермента овса,
определяемое формальным титрованием по Серенсену**

Наименование активатора	Род субстрата	Концентрация активатора (в %)					
		0	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Цианистый ка- лий	Коллаген . . .	100	131	162	177	185	154
	Желатина . . .	100	100	112	116	124	92
Цистеин Сернокислое железо	Желатина . . .	100	100	107	114	128,8	157,2
	„ . . .	100	106	111,8	111,8	117,8	141,2

Разжижающее действие ферментов овса изучено еще не в полной мере. Общее представление о кинетике процесса можно получить из данных табл. 10 и рис. 4, показывающих изменение вязкости желатины во времени при обработке ее препаратом фермента, полученным экстракцией овсяной муки и солодовых ростков в спиртоводной среде, и последующим осаждением 96 %-ным спиртом.

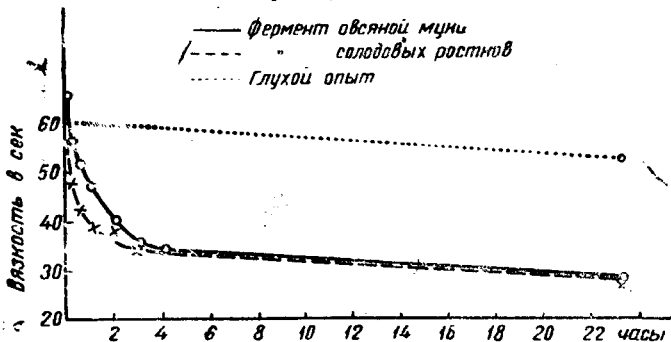


Рис. 4. Изменение вязкости раствора желатины под действием растительных ферментов (по Стефановичу)

Как видно из полученных результатов, разжижающий эффект, достигаемый действием ферментов, содержащихся в овсе и солодовых ростках, является неоспоримым. Изучение действия активаторов, являющихся типичными для рассмотренных ранее условий (правда, выполненное лишь качественно), позволяет предположить скорее наличие некоторого торможения действия ферментов.

Таблица 10

Изменение вязкости раствора желатины во времени под действием ферментов овса и солодовых ростков (вязкость в секундах истечения раствора)

Род фермента	Время отбора пробы (в часах)							
	начало	0,25	0,5	1	2	3	4	23
Фермент овсяной муки	65	56	52	47	40	35	34	28
Фермент солодовых ростков	60	48	42	38,5	38	34	—	27
Глухой опыт без ферментов	60	—	—	60	60	60	60	53

Протеолитические ферменты солодовых ростков. При проращивании злаков изменяется активность ферментов злаков и их состав (34, 35, 36). Поэтому в связи с применением солодовых ростков, как материала для квашения, описание их свойств представляет значительный интерес.

Изменение свойств ферментативного комплекса может быть иллюстрировано различной способностью к активированию и парализации. Так, по наблюдениям Прокошева и Бабичева (34), добавление синильной кислоты к автолизату пятидневных проростков пшеницы тормозит расщепление желатины, установленное методом Серенсена (по сравнению с контрольным опытом) на 38—86%. Еще более наглядно изменение свойств ферментативного комплекса при проращивании видно из следующих цифр, характеризующих влияние моноид-ацетата на автолиз пшеницы (табл. 11).

Таблица 11

Изменение ферментативного комплекса при проращивании

Время проращивания (в сутках)	Сухие семена					
		1	2	4	6	8
Торможение протеолиза при добавлении моноидацетата (в %)	78	60	45	31	24	7

Аналогичные результаты были получены при анализе проростков ячменя.

Для солодовых ростков Стефановичем установлены оптимальные изменения кислотности, роль активаторов и выявлены зависимости от условий проращивания, сушки и т. д.

Данные о разжижающем воздействии на желатину были приведены ранее. Характер накопления аминного азота весьма близок к рассмотренному выше относительно свойств протеаз овса и определяется медленным постепенным увеличением содержания в ванне продуктов белкового распада.

Влияние рН, проверенное по накоплению аминного азота (по Серенсену) и по разжижению желатины, дало следующие результаты (табл. 12 и рис. 5).

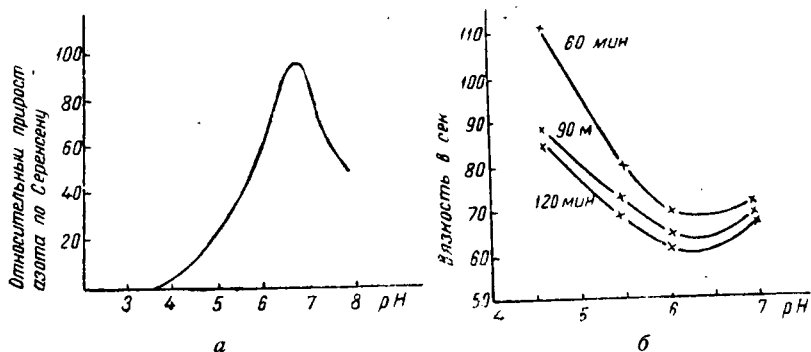


Рис. 5. Влияние рН:
а—на автолиз вытяжки солодовых ростков, б—на разжижение желатины под действием ферментов солодовых ростков (по Стефановичу)

Таблица 12

Влияние рН на образование продуктов распада при обработке желатины ферментами солодовых ростков

Величина рН	3,6	4,4	6,92	7,28	7,99
Прирост мл 0,1 N КОН по Серенсену в % к первоначальному	0	9,1	100,0	72,7	54,5

Из этих данных видно, что наибольшая активность проявляется в отличие от ферментов овса в почти нейтральной среде и в значительно более узкой зоне значений рН.

Глухие опыты без добавления желатины позволили установить, что образование продуктов распада белка происходит главным образом при автолизе белков самой вытяжки и в меньшей мере за счет желатины.

Более резкие изменения в желатине были установлены по разжижающей способности фермента. Как видно из рис. 5, б. наиболее интенсивное разжижение желатины было достигнуто при значении рН, близком к 6. В условиях длительной обработки (до 28 час.) степень разжиженности становится практически одинаковой и зависящей в меньшей мере от кислотности системы.

Выяснение влияния добавления гидросульфита на автолиз вытяжки солодовых ростков, контролируемого по выходу аминного азота, подтвердило факт некоторого торможения (инактивации). Следовательно, наличие интенсивного восстановительного потенциала в системе не создает активирования ферментов солодовых ростков, что вполне согласуется с приведенными выше данными Прокошева и Бабичева об изменении свойств ферментативного комплекса при проращивании злаков в сторону образования пептидаз, не активируемых восстановителями.

Обычно мягчение и квашение шкурок производятся в присутствии поваренной соли при концентрации от 20 до 50 г/л. Добавление поваренной соли предотвращает набухание кожной ткани при образовании в квасильной ванне кислот. Было установлено, что добавление соли не влияет заметно на протеолитическую активность солодовых ростков.

Как известно, фактор температуры в процессе квашения имеет весьма существенное значение. Опытами определения разжижения желатины за 2 часа при обработке в температурном интервале от 20 до 40° установлено, что снижение температуры приводит к значительному уменьшению разжижения (рис. 6).

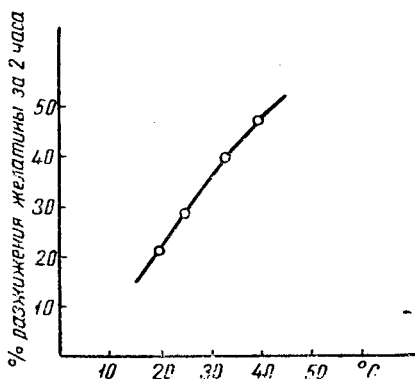


Рис. 6. Влияние температуры на степень разжижения желатины ферментами солодовых ростков (по Стефановичу)

4. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КВАСИЛЬНОЙ ВАННЕ

Изменения углеводов (сахаров) в квасильной ванне обуславливаются и направляются в ту или другую сторону жизнедеятельностью микроорганизмов. Эти процессы в целом но-

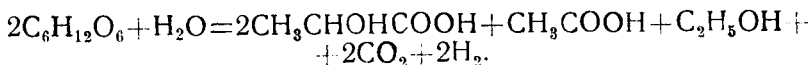
сят название брожения, которое Омелянский⁽¹⁰⁾ определил следующим образом: «брожение представляет собой такие биохимические процессы, которые идут с выделением тепла и характеризуются глубоким несоответствием между количеством действующих микробов и размерами вызываемого ими химического процесса».

Виды брожения чрезвычайно разнообразны; в зависимости от внесенной культуры бактерий, температуры, среды и других факторов процесса, оно может идти в различных направлениях, давая разнообразные промежуточные и конечные продукты.

Поскольку установлено, что образование кислот в квасильной ванне связано с жизнедеятельностью молочнокислых бактерий и возникновение прочих видов брожения обычно происходит при тех или иных отклонениях в условиях проведения обработки, мы здесь рассмотрим процесс молочнокислого брожения более подробно.

Видов молочнокислых бактерий известно большое количество; они различаются по морфологической структуре, виду колоний, температурному оптимуму и характеру сбраживания⁽¹¹⁾.

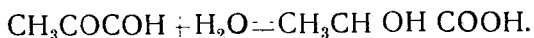
Так например, *Bact. Delbrücki*, *Bact. Bulgaricum* дают следующее суммарное уравнение распада глюкозы: $C_6H_{12}O_6 = 2CH_3COONHCOOH$; в то же время *Bact. Escherichia Coli* образует кроме молочной кислоты в качестве побочных продуктов углекислоту, этиловый спирт и водород согласно следующей схеме:



Приведенные суммарные реакции не отражают всей сложности процессов брожения, поскольку эти реакции не учитывают возникающих и распадающихся на определенных стадиях промежуточных продуктов.

Схемы брожения углеводов были разработаны Нейбергом (*Neuberg*) и Виндишем (*Windisch*), которые различают следующие последовательные стадии:

1) фосфорилирование сахара, 2) распад глюкозы на две молекулы метилглиоксаля, 3) образование молочной кислоты за счет внутренней дисмутации метилглиоксаля по схеме:

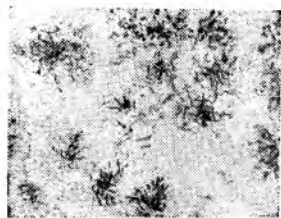


Эмбден (*Embden*) и Мейергоф (*Meyerhof*) полагают, что метилглиоксаль переходит в пировиноградную кислоту, которая восстанавливается в молочную с одновременным окислением

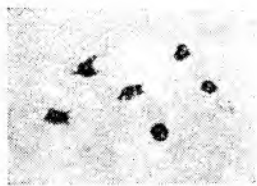
других промежуточных продуктов, например, глицерино-фосфорной кислоты. Таким образом, молочнокислое брожение представляет собой типичный окислительно-восстановительный процесс.

Вуд, изучавший микрофлору мягчительной ванны, обнаружил в ней две культуры бактерий, названные им *Bact. furfuris* альфа и бета. Однако экспериментальная часть работы была выполнена недостаточно строго, чтобы иметь возможность идентифицировать эти культуры.

Более обстоятельные исследования были выполнены Мантейфель и Дратвиной⁽¹²⁾, которые, изучив микрофлору производственных квасов, применяемых на Ростокинском меховом комбинате, а также фабрикой «Белка» (г. Слободской) констатировали, что кислотообразование обуславливается действием двух молочнокислых культур, характерных для заквасок кислого теста.



a



б

Рис. 7. Колонии культур молочнокислых бактерий при густом посеве (по Мантейфель и Дратвиной): *a*—бактерии группы «Ф» (Knudsen), *б*—*Streptobacterium plantarum*. (O. Jensen)

Первая культура была отнесена к виду *Streptobacterium plantarum*, вторая к бактериям группы «Ф» по Кнудсену (Knudsen). Эти бактерии представляют собой факультативные анаэробы, сбраживающие как глюкозу, так и мальтозу.

Бактерии группы «Ф» характеризуются следующими свойствами. Колонии на чашках Петри с суловым агаром при густом посеве очень мелки; одиночные колонии достигают в поперечнике 1 мм. Бактерии представляют собой палочки 3—4 мк длиной и 0.6—0.7 мк шириной с слегка закругленными концами. Нередко встречаются цепочки бактерий или две под углом одна к другой. На агаре и кислом жидком субстрате встречаются завитые нити. Подвижных форм и спорообразования не обнаружено (рис. 7.а).

Культура *Streptobacterium plantarum* образует резко очерчен-

ные чечевицеобразные колонии, из которых местами выбрасываются нити (рис. 7,б). Нередко характер колоний сильно варьирует. Эта культура также представляет собой палочки, но меньшего размера: 1,3—2 μ длины и 0,6—0,7 μ ширины, нередко соединяющиеся попарно, а иногда образующие длинные цепочки; они также неподвижны и не дают спорообразования.

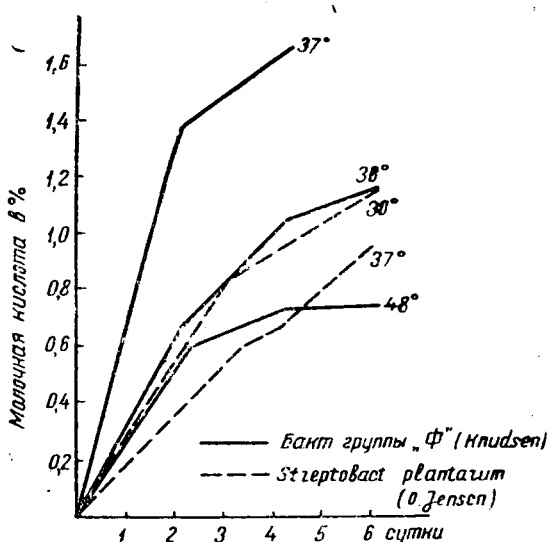


Рис. 8. Влияние температуры на развитие молочнокислой флоры квасильной ванны, оцениваемое по накоплению молочнокислой кислоты (по Мантейфель и Дратвиной)

Бактерии группы «Ф» характеризуются оптимальной температурой действия, равной 37°, вторая культура имеет optimum температуры около 32°, т. е. нормальная квасильная ванна представляет лучшие условия для их развития. Накопление молочной кислоты в ванне тормозит жизнедеятельность микрофлоры. Кинетика нарастания кислотности представлена на рис. 8, откуда видно, что максимальный выход кислоты составляет около 2%.

В качестве побочных продуктов брожения чистые культуры этих бактерий образуют уксусную, масляную и муравьиную кислоты в количестве от 3 до 14%. Характерно, что эти культуры не вызывают газообразования и не обладают способностью разжижать желатину; молоко свертывают очень медленно.

Кроме перечисленных основных видов бактерий в квасильной ванне были обнаружены «дикие» пленчатые дрожжи *Micoderma* и *Montilia Candida*. Они являются типичными аэробами, развивающимися только лишь на поверхности ванны. Нередко их развитие можно наблюдать на поверхности старых квасов, что сопровождается снижением кислотности квасильной ванны.

Из бактерий, вызывающих распад белковых веществ, была обнаружена культура *Bacillus subtilis*, споры которой обычно заносятся мукой. Однако эта культура развивается только в первые часы брожения, поскольку прорастание спор происходит лишь в нейтральной среде.

Наконец, были выделены слизистые бактерии типа *B. Lactis aerogens*, свертывающие молоко, образующие газы, но не разжижающие желатины.

На основании изложенного можно вполне отчетливо установить причины высокой стабильности процессов, протекающих в квасильных ваннах, взятых с различных фабрик и в различные отрезки времени, несмотря на то, что заражение квасов микрофлорой обычно происходит спонтанно и в начале брожения может присутствовать весьма разнообразная микрофлора.

Уже при изготовлении квасов вступает ряд ограничительных факторов. При наличии богатого азотистого питания (белки муки и продукты их гидролиза) количество способных сбраживать сахаров весьма невелико, так как основная масса углеводов представляет собой неосахаренный или весьма медленно осаживаемый крахмал. При начальной температуре ванны, лежащей около 40°, все эти условия способствуют преимущественному развитию молочнокислой микрофлоры и ограничивают развитие дрожжей, которые требуют менее высокой температуры и присутствия сахара. При дальнейшем остывании ванны развитие дрожжей тормозится вследствие почти полного отсутствия сахаров и возникновения кислотной среды. Интересные данные приводит Ковровцева (13), наблюдавшая воздействие молочнокислых бактерий, в частности типа *Streptobacterium plantarum* и *Batabacterium* (O. Jensen) на дрожжевые клетки. Было обнаружено, что сначала дрожжевые клетки окружают кольцом неподвижные бактерии, которые затем постепенно проникают внутрь их, вызывая их разрушение (рис. 9).

Развитию гнилостных бактерий *Bacillus subtilis* и прорастанию спор маслянокислых бактерий препятствует высокая кислотность среды.

Таким образом, перечисленные выше ограничивающие факторы, как-то: температура, недостаток сахаров, наличие высокой кислотности, а также перемешивание, тормозящее развитие анаэробов, приготовление квасов в одной и той же

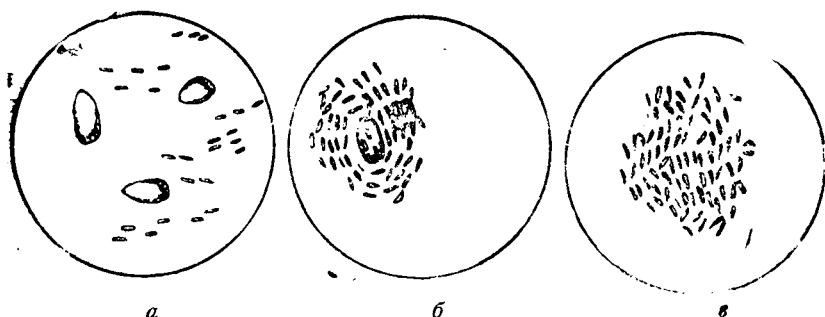


Рис. 9. Разрушение дрожжевых клеток молочнокислыми бактериями (по Ковровцевой):

а — молочнокислые бактерии и дрожжи, внесенные в висячую каплю; *б* — то же через 1 час; бактерии проникли в клетку; *в* — то же через 24 часа; дрожжевая клетка разрушена бактериями

посуде, содержащей отработанные квасы, производят своеобразный «естественный отбор», обеспечивающий преимущественное развитие молочнокислых культур бактерий. При этом следует также учесть, что в помещении действующего производства, которое все насыщено молочнокислой флорой, создаются все условия для стабильного хода процесса брожения.

Дратвина и Шевелкина⁽¹⁴⁾ произвели подсчет микроорганизмов в квасах Ростокинского комбината в первые часы их закисания. Полученные данные показывают исключительно интенсивное развитие молочнокислых бактерий и подавление побочных культур (табл. 13).

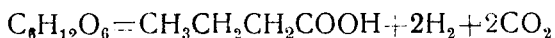
Таблица 13
Количество микроорганизмов в 1 мл квасов (в млн.)

Вид бактерий	В начале	Через 2 часа	Через 4 часа	Через 6 часов
Молочнокислые	53,6	238,6	Сплошные колонии	
Слизистые	1,6	0,3	0,2	—
<i>Vac. subtilis</i>	0,9	0,1	—	—
Дрожжи	0,2	—	—	—

Применение в производстве микробиологических процессов диктует необходимость исключительно тщательного соблюдения технологического режима обработки и внимательного повседневного контроля хода процесса.

В опыте работы меховых фабрик известны отдельные случаи, когда вследствие неправильно проведенной подготовки квасильной ванны возникали те или иные ненормальности в ходе технологического процесса.

Это можно иллюстрировать наблюдениями автора по химическому анализу квасов, зараженных молочнокислой микрофлорой и имевших самопроизвольное заражение. В последнем случае введение случайных примесей привело к резкому искажению хода брожения. Если при нормально идущем брожении происходит образование в основном молочной кислоты (что соответствует обычному течению молочнокислого брожения), при спонтанном заражении квасов характерно ненормально высокое накопление масляной кислоты (до 26%) при снижении образования молочной кислоты, а также выделение значительных количеств водорода (до 40% от общего состава газа); это также присуще маслянокислому брожению, ход которого может быть выражен следующей суммарной реакцией:



Масляная кислота образуется из простейших сахаров через стадию пировиноградной кислоты и альдоля. В масляную кислоту может сбраживать также и молочная кислота. Возбудителями маслянокислого брожения являются маслянокислые бактерии, которые относятся к споровым видам и являются строгими анаэробами. Можно считать, что маслянокислое брожение сопутствует возникновению гнилостных процессов, в силу чего накопление масляной кислоты в квасильной ванне и, соответственно, выделение водорода сигнализируют о каких-то ненормальностях в процессе брожения.

5. СВОЙСТВА КВАСИЛЬНОЙ ВАННЫ

При рассмотрении свойств квасильной ванны мы разграничиваем следующие две группы образующихся в ней продуктов брожения:

- 1) продукты, имеющие своим источником крахмал, и
- 2) продукты, получающиеся вследствие распада белковых веществ.

Продукты квасильной ванны, имеющие своим источником крахмал

Углеводы. Изменение во времени углеводного состава в производственных квасах Ростокинского мехового комбината показано в табл. 14 и на рис. 10. Определение сахаров производилось известным методом Бертрана (¹⁵) по восстановлению глюкозой окиси меди до закиси (Фелингова раствора) с

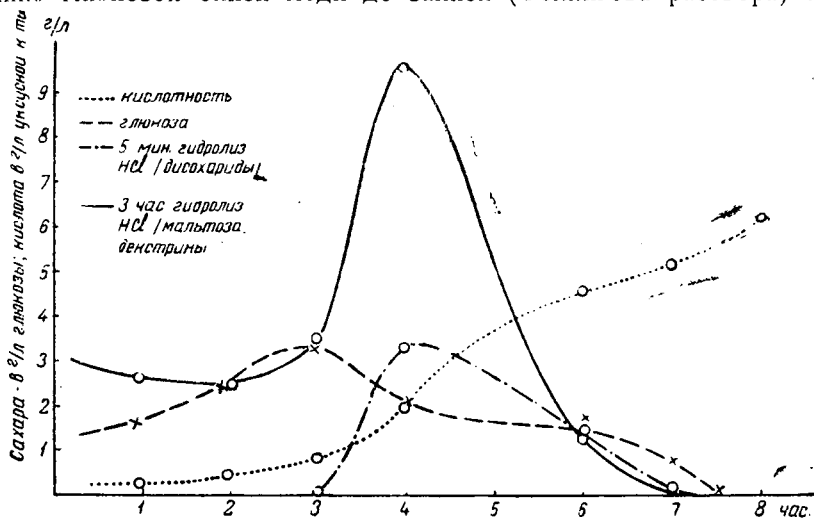


Рис. 10. Изменение состава продуктов гидролиза углеводов в квасильной ванне из овсяной муки (по Стефановичу)

последующим растворением осадка раствором сернокислого железа и титрованием выделившегося эквивалентного количества закисной железа перманганатом.

Для определения полисахаров применяли 5-минутный и 3-часовой гидролиз 2%-й соляной кислотой соответственно при 70° и при кипении. Это давало возможность в первом случае определить дисахариды, а в последнем — декстрины и мальтозу.

Предварительно в пробе квасов производилось осаждение белков реактивом Барнштейна, состоящим из смеси 10%-го раствора сернокислой меди и 2.5%-го раствора едкого натра, взятых в равных объемах. Раствор нагревали на водяной бане до 50° в течение 30 мин., охлаждали и доливали до метки. После этого отстаивали и фильтровали через обычный фильтр.

Уже на 3—4 часе брожения образуется некоторый максимум накопления сахаров, после чего общее содержание их в ванне начинает убывать.

Изменение углеводного состава производственных квасов во времени

Время с начала сбраживания (в часах)	Са х а р а			Кислотность (в г/л уксусной кислоты)
	непосредственно определяемые по Фелингову раствору (в г/л глюкозы)	типа дисахаридов, определяемые после 5 мин. гидролиза 2% HCl (в г/л глюкозы)	типа декстринов и мальтозы, определяемые после 3 час. гидролиза 2% HCl (в г/л глюкозы)	
1	1,7	0	2,66	0,26
2	2,5	0	2,5	0,44
3	3,3	0,06	3,48	0,85
4	1,82	3,25	9,5	2,11
6	1,73	1,32	1,23	4,53
7	0,74	0,15	1,03	5,07
8	0	0	0,15	6,2

Следует предполагать, что указанное время соответствует «скрытому периоду» развития кислотообразующей микрофлоры, и последующее уменьшение в растворе содержания сахаров необходимо отнести за счет усиливающегося действия бактерий, что видно по увеличению выходов кислоты в момент начала убывания количества углеводов.

Жизнедеятельность микрофлоры становится настолько интенсивной, что расходование сбраживаемых сахаров идет быстрее, чем их накопление, вследствие распада крахмала.

Накопление кислоты в ванне свидетельствует о наличии гидролиза крахмала, но обнаружить присутствие в растворе сахаров как таковых уже не удастся: они оказываются своеобразным промежуточным продуктом. Эти данные наглядно подтверждают упомянутые выше трудности анализов и комментирования результатов их для динамических смесей. Изменение общей, вернее свободной кислотности, так как часть кислоты связывается щелочными продуктами гидролиза белков, представлено в табл. 15. Резкое усиление накопления кислоты происходит с 3—4 часа брожения. Через сутки процесс идет более плавно при постоянном увеличении кислотности.

Изменение общей кислотности квасильной ванны во времени при квашении каракуля (при загрузке шкур квасы разбавлены в три раза)

Время (в сут- ках)	Кислотность (в г/л уксу- сной кисло- ты)	Состояние квасов
1	6,67	} До загрузки шкур
2	7,85	
3	3,1	
4	4,8	} После загрузки шкур
5	5,9	
6	8,9	
7	8,9	

Разбавление квасов при загрузке шкур в 3—4 раза вызы-
вает некоторое снижение кислотности. Но ввиду того, что
при этом обычно добавляют свежую муку, которая при на-
личии акклиматизировавшейся микрофлоры энергично сбра-
живается, в дальнейшем происходит новый прирост кислот-
ности ванны.

Состав кислот квасильной ванны показан в табл. 16¹.

Т а б л и ц а 16

Соотношение кислот квасильной ванны (в %) в зависимости от времени

Род кислоты	Квасы до загрузки шкур		Квасы после за- грузки шкур	
	2 сут.	4 сут.	6 сут.	8 сут.
Молочная	55,2	55,8	65,1	71,1
Уксусная	25,2	23,4	28,6	18,2
Муравьиная	15,0	17,7	5,9	9,3
Масляная	4,6	3,1	0,4	1,4

¹ Методика разделения кислот взята из руководства проф. Кизе-
ля (15) со внесением отдельных коррективов. Детально изложена в работе
автора (15).

Полученные данные близки к установленному Вудом кислотному составу квасов, а именно — молочной кислоты около 73,7%, уксусной кислоты 22%, масляной кислоты 1,3% и муравьиной кислоты 2,8%. С увеличением продолжительности квашения возрастает содержание молочной кислоты, так как молочнокислая микрофлора, заняв доминирующее положение в ванне, «вытесняет» посторонние культуры. Следует отметить, что при загрузке в квасы шкур, несомненно несущих на себе весьма разнообразную бактериальную флору, последняя развития не получает.

Побочные продукты брожения. Среди побочных продуктов, образующихся при брожении, мы рассмотрим в первую очередь газы.

Газовыделение наиболее энергично происходит в начале брожения и не характерно для основной молочнокислой микрофлоры, которая не является газообразующей.

Происхождение газов может быть объяснено жизнедеятельностью дрожжей или слизистых, а также, как предполагает Мантейфель, механическим увлечением атмосферного воздуха мукой при загрузке в оборудование.

Анализ газов производственных квасов Ростокинского комбината дал следующие результаты. Проба оказалась содержащей углекислоту при отсутствии водорода. Количество выделяющихся газов обычно находится в прямой зависимости от накопления в ванне кислот. Выделение газов особенно велико вначале процесса, затем постепенно тормозится. Это вполне понятно, так как и тот и другой процесс определяются жизнедеятельностью микрофлоры, в первую очередь молочнокислой, которая, как мы видели выше, не образует газов.

Очевидно, по мере захвата молочной кислотой доминирующего положения происходит снижение образования газов в ванне. Поэтому интенсивное газовыделение, в особенности в средних или конечных этапах квашения, а также, как мы уже выше отмечали, возможное выделение водорода будут сигнализировать о каких-то ненормальных явлениях в ходе брожения.

В качестве других побочных продуктов при брожении в нейтральных отгонах изучаемых квасильных ванн качественной реакцией Либена были обнаружены следы спирта. Эта реакция кроме спиртов характерна также и для альдегидов, но так как альдегиды не были обнаружены другими методами, то положительные показания реакции Либена следует отнести за счет присутствия спирта, который может явиться побочным продуктом молочнокислого брожения. Щелочные от-

гоны имели весьма неприятный запах, как будет видно из дальнейшего, вследствие присутствия аминов; кислые отгоны обладают специфическим запахом, напоминающим запах прелого сена.

Окислительно-восстановительные процессы. Как мы указывали выше, молочнокислое брожение сопровождается рядом окислительно-восстановительных процессов. В их наличии легко убедиться путем следующих несложных качественных опытов. Если в закисшие квасы добавить серу, то она восстановится до сероводорода. В квасах, где брожение приостановлено добавлением антисептиков, выделения сероводорода не наблюдается. Аналогично этому в бродящих квасах происходит переход метиленовой синей в бесцветное лейкооснование.

Окислительно-восстановительные свойства системы могут быть охарактеризованы величиной окислительно-восстановительного потенциала (кратко ОВП), подобно тому, как величина рН определяет активную кислотность среды. Если рН является функцией содержания в растворе свободных водородных ионов, то окислительная (или восстановительная) сила системы зависит от концентрации молекулярного кислорода (или водорода).

Первые измерения напряженности окислительно-восстановительных систем выполнены Банкрофтом (Bankroft); понятие окислительно-восстановительного потенциала было введено в биохимическую практику Кларком (Clark) и подробно развито Михаэлисом⁽¹⁶⁾, Вюрмзером⁽¹⁷⁾ и рядом других. Практическое оформление прибора для определения ОВП для необратимых систем дано Некрасовым⁽¹⁸⁾, методика которого была использована в этой работе.

ОВП определяется величиной потенциала E^0 , возникающего на индифферентном электроде, погруженном в соответствующий раствор, по отношению к потенциалу нормального водородного электрода, условно принятому равным нулю. Обычно измеряют разность потенциалов электродов: погруженного в испытуемую жидкость и стандартного каломельного полуэлемента; полученные результаты изменения ОВП пересчитывают на потенциал нормального водородного электрода¹. Введение такого определения ОВП уничтожило деление веществ на группы окислителей и восстановителей. Все вещества оказалось возможным расположить в ряд, в зависимости от возрастания потенциала, где каждое предыдущее вещество по

¹ Под нормальным водородным электродом понимают пластинку из платинированной платины, насыщенную водородом, погруженную в раствор нормальной серной кислоты.

отношению к последующему будет являться восстановителем. Чем больше величина E_n , тем выше окислительные свойства вещества, и наоборот, чем ниже E_n , тем более его восстановительная способность.

ОВП зависит от концентрации окислительной и восстановленной формы; в условиях полной обратимости системы выражается следующим уравнением:

$$E_n = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_x]}{[Red]} \text{ вольт,}$$

где $[O_x]$ — концентрация окисленной формы (в молях),
 $[Red]$ — концентрация восстановленной формы (в молях),
 n — величина заряда иона, меняющегося в процессе
 F — количество электричества, равное 96500 кулон,
 E_o — потенциал системы при отношении концентрации окисленной и восстановленной формы 1 : 1 (в вольтах).

Некрасов показал, что при измерении потенциала неравновесных систем приходится учитывать также константы скорости реакций. В ряде случаев более удобно пользоваться величиной gH , введенной Кларком по аналогии с pH , которая характеризует восстановительную силу системы. По Кларку,

$$gH = - \frac{1}{[H_2]},$$

т. е. чем меньше концентрация молекулярного водорода $[H_2]$ в системе, тем выше окислительная способность вещества.

Связь между величиной gH и pH определяется формулой:

$$E_n = 0,029 [gH - 2pH].$$

Эта формула устанавливает, что изменения величины gH могут быть компенсированы таким изменением активной кислотности среды, при котором потенциал системы остается постоянным.

То внимание, которое уделено вопросу ОВП в квашении обусловлено следующими обстоятельствами. Молочнокислородное брожение является типичным окислительно-восстановительным процессом, который может иметь непосредственное специфическое значение в создании технологического эффекта проквашенности. Это подтверждается работами Журавлева и Гарасова⁽³⁷⁾ по применению при квашении гидросульфита, окисляющего процесс.

Кроме того, факт существования системы, характеризующейся наличием растительных ферментов, с одной стороны, и интенсивными изменениями величины окислительно-восстанови-

гельного потенциала, с другой, представляет значительный интерес.

Исследования Рейсса (Reiss) ⁽³⁶⁾ позволили установить весьма любопытные взаимозависимости между гидролизующим и синтезирующим действием папаина. величиной ОВП и рН.

Вкратце эти данные заключаются в следующем:

1. В зоне значений ОВП 410—570 милливольт (при значении рН 6,8) наблюдается синтезирующее действие папаина, которое приводит к уменьшению в растворе титруемых формальным методом продуктов гидролиза желатины.

2. Протеолитическая активность фермента, определяемая указанным выше методом, проявляется только при строго определенных значениях ОВП, достигая сразу максимально возможного значения. Так, при рН 4,8 гидролизующее действие обнаруживается при значении ОВП, меньшем 410 милливольт; при рН 5,5 критический потенциал снижается до 360 милливольт, при рН 6,3 — до 320, при рН 6,8 — до 275 милливольт.

Обращаясь к данным табл. 17 и учитывая, что возможная зона значений рН квасов варьирует в пределах 3,6—6,2 (причем стабильное значение рН порядка 3,6—4 достигается по существу уже в первые часы брожения), можно установить следующее. В квасильной ванне создаются все условия, необходимые для проявления гидролизующего действия фермента, поскольку значения ОВП на всем протяжении брожения весьма далеки от зоны ОВП, обуславливающей синтезирующие процессы. Помимо этого, если в первые часы сбраживания условия гидролизующего действия фермента весьма близки к «порогу», устанавливаемому величиной рН, то в условиях последующего закисания гидролизующее действие фермента может быть проявлено в полной мере.

К сожалению, данные Рейсса не охватывают рассматриваемый вопрос в полном объеме, поскольку они не касаются взаимосвязи величин ОВП и дезагрегирующего (разжижающего) действия растительных ферментов.

В ЦНИЛ ГМП было проведено испытание квасов ⁽⁵⁰⁾, приготовленных согласно принятым методикам Ростокинского комбината на муке (120 г л), а также из мелассы (40 г л) и солодовых ростков (30 г л). Квасы выдерживали при температуре 35°, причем ежедневно отбирали пробы для анализов величин E_h , гН и рН.

Одновременно с этим были проведены замеры потенциала квасильной ванны, в которую для подавления жизнедеятельности микрофлоры был добавлен толуол из расчета 1 г/л (см. табл. 17).

Результаты анализа величин E_h и гН

Состав квасильной ванны	Величина E_h (в вольтах)					Величина гН				
	начальная	1 сутки	2 суток	3 суток	6 суток	начальная	1 сутки	2 суток	3 суток	6 суток
Овсяная мука . . .	+0,307	+0,077	-0,021	+0,018	-0,054	22,45	9,75	6,37	7,72	4,54
То же + толуол . .	+0,355	+0,325	+0,081	+0,141	+0,088	24,15	18,30	9,96	12,2	9,44
Меласса + солодовые ростки . . .	+0,238	-0,146	-0,134	—	-0,150 ¹	19,75	1,83	1,66	—	1,25 ¹

Брожение следует отнести к необратимым процессам, в которых установление стабильных значений гН в сбраживаемом растворе наступает обычно через несколько часов.

Из полученных данных очевидно, что в начале закисания квасов величина потенциала значительно снижается, после чего она остается практически неизменной. По абсолютным значениям она близка к величине потенциала 0,2%-го раствора гидросульфата. Характерно, что интервал изменения величины гН (22,0—1,2) охватывает всю область, в которой могут развиваться факультативные бактерии. Обель (Aubel), Обертин (Aubertin) и Женева (Jenevois) (19) указывают, что если действие факультативных бактерий, в частности молочнокислых культур квасильной ванны, возможно в пределах значений гН от 0 до 20, то для аэробов этот предел сужается и соответствует значениям гН от 14 до 20, а для анаэробов — от 0 до 12.

Таким образом, это свойство квасильной ванны представляет собой еще один фактор, ограничивающий развитие посторонней микрофлоры.

Квасы из солодовых ростков и мелассы, в которых развитие микрофлоры происходит более энергично, характеризуются также более резким начальным снижением потенциала и соответственно более высокой восстановительной способностью. Это следует объяснить наличием большого количества свободных легко сбраживаемых сахаров.

В случае торможения микробиологических процессов при введении антисептика наблюдается обратное. Квасы, в которые был добавлен толуол, характеризуются замедлением снижения величины потенциала и более высокими его абсолютными величинами.

¹ Анализ проведен через 5 суток.

Продукты, образующиеся в квасильной ванне вследствие распада белковых веществ

Для исследования кинетики накопления азотсодержащих продуктов в квасах на Ростокинском меховом комбинате были проанализированы чаны, в которых ведется заквашивание муки, а также баркасов, в которых производится квашение шкурок.

Квасы приготавливались описанным выше способом. Анализы относятся к двум производственным партиям, причем для одной из них продолжительность процесса закисания была выше установленной методикой.

Определение продуктов белкового распада производилось по следующим показателям: содержанию общего азота, по Кьельдалю, азота, определяемого методом формального титрования Серенсена и небелкового азота. Небелковый азот в растворе определяется по методу Кьельдаля после осаждения белков, содержащихся в растворе, реактивом Барнштейна.

Результаты определений приведены в табл. 18 и 19.

Данные табл. 18 и 19 показывают на весьма интенсивное накопление азотистых веществ в ванне как до, так и после загрузки шкурок и позволяют заключить, что в растворе образуются продукты достаточно глубокого распада белка, в основном не осаждаемые гидратом меди (см. величины $\frac{B}{K}$, составляющие 85—90 %).

Таблица 18

Накопление азота в нормальной квасильной ванне во времени (квасы после загрузки шкур разбавлены в три раза)

Определение азота	До загрузки шкурок		После загрузки шкурок		
	1 сут.	2 сут.	3 сут.	4 сут.	5 сут.
По Кьельдалю (К) в г/л	1,237	1,888	0,782	1,188	1,361
По Серенсену (С) в г/л	0,36	0,68	0,34	0,51	0,714
$\frac{C}{K}$ в %	28	35	44	43	52

Степень гидролитического распада можно определить так же по величине отношения $\frac{C}{K}$. Правда, это соотношение не сколько условно, но оно достаточно ясно показывает, что

Накопление азота в затаянтом процессе брожения (квасы при загрузке шкурок разбавлены в два раза)

Определение азота	До загрузки шкурок						После загрузки шкурок			
	8 час.	1 сут.	2 сут.	4 сут.	5 сут.	6 сут.	7 сут.	8 сут.	10 сут.	11 сут.
По Кьельдалю (К) в г/л	1,004	1,58	1,87	1,77	1,80	1,78	1,76	1,27	1,46	1,6
По Барнштейну (Б) (в г/л)	—	—	1,84	1,68	1,66	1,70	—	1,1	—	1,59
Б/К (в %)	—	—	98,4	95,0	92,2	95,5	—	85,5	—	99,4
По Серенсену (С) (в г/л)	0,16	0,36	0,52	0,63	0,63	0,65	0,72	0,49	0,67	0,75
С/К (в %)	16	23	27	35	35	38	40	38	45	47

течением времени идут процессы все более глубокого разрушения протеина. Факт образования в квасильной ванне столь значительных количеств продуктов белкового распада, не наблюдаемый в обычных пикельных системах, в значительной мере подтверждает высказываемое ранее предположение о наличии тесной взаимосвязи между явлениями «мягчения» в квасильной ванне и ферментативными процессами.

Некоторую оценку продуктов белкового распада можно дать на основании изучения летучих веществ, извлекаемых перегонкой из подщелоченных квасов, которые также были взяты непосредственно с Ростокинского мехового комбината.

Полученный отгон имел весьма неприятный запах. Вуд в свое время констатировал в квасах присутствие третичных аминов, однако проведенные наблюдения этот вывод не подтвердили. Отгон квасов Ростокинского комбината содержал очевидно вторичные амины (специфический запах, образовавшийся при реакции с азотистой кислотой нитрозамина). Изонитрильная реакция на первичные амины не дала характерных показаний. Реакция с азотистой кислотой также подтвердила отсутствие первичных аминов. Как и всякие амины, эти продукты имеют щелочную реакцию и обладают восстановительной способностью.

6. ВОЗДЕЙСТВИЕ КВАСИЛЬНОЙ ВАННЫ НА МЕХОВУЮ ШКУРУ

На основе изложенного выше материала, отражающего наиболее существенные биохимические процессы, происходящие в квасильной ванне, попытаемся разобрать роль отдельных ее

компонентов в создании специфических свойств кожи, обуславливающих ее проквашенность.

О характерных морфологических особенностях кожи, выделанной квашением, было сказано выше, причем подчеркивалось, что квасильная ванна наряду с созданием высокой пластичности (что обуславливается весьма глубоким разрыхлением коллагеновой вязи дермы) вызывает нежелательные изменения в эпителиальных тканях, приводящие к нарушению связи волосяного покрова и дермы.

Обоснование специфики квасильной ванны проведем на «классическом» примере обработки каракуля посредством овсяной муки.

Крахмал. При квашении шкур из углеводов в ванне практически присутствует только крахмал, но он как весьма инертный материал может играть лишь пассивную роль наполнителя дермы.

Однако попытка обнаружить присутствие крахмала в толще дермы путем непосредственного рассмотрения срезов в микроскоп, а также окрашиванием иодом не дала ожидаемых результатов.

Следует предполагать, что крахмальные зерна представляют собой настолько крупные частицы, что их проникание в межволоконное пространство невозможно.

Бактерии. Возможность объяснения действия хлебных квасов наличием бактерий, вызывающих разрыхление кожной ткани и характерные изменения эпителия, должна быть исключена, так как в квасильной ванне не обнаружено сколько-нибудь развитых культур бактерий, разрушающих белок.

Выяснение возможности проникания бактерий внутрь кожи и образование «гнезд» в области волосяных сумок (мест наиболее подверженных бактериальному воздействию) в условиях нормального квашения дало отрицательные результаты. Это может быть установлено лишь при существенных отклонениях в проведении технологического процесса или при пораженности шкурок в сырье.

Кислоты. Вуд полагал, что основным началом квасильной ванны, определяющим ее особенности, является «буquet» органических кислот, т. е. образование их в ванне в определенных соотношениях. Однако эти выводы приходится подвергнуть критике. Не отрицая того, что пикелевание органическими кислотами будет более благоприятным по сравнению с пикелеванием сильными минеральными кислотами, нельзя предположить, даже при наличии газового действия, что столь резкие изменения в коже, характерные для энергичных пептиза-

ионно-гидролитических процессов, вызваны кислотным воздействием.

Стиасни (Stiasny) ссылается на работу Марриота, обнаружившего обезволаживающее действие органических кислот. Однако опыты обработки шкурки смушки в пикеле из кислоты муравьиной, уксусной, молочной, масляной и серной, взятых в концентрации 10%, в продолжение 11 суток (т. е. вдвое дольше, чем при обычном квашении), показали, что никаких повреждений эпителия, в частности волосяных сумок и луковиц, характерных для действия квасов, не обнаружено.

Сравнительным пикелеванием шкурок смушки как отдельными органическими кислотами, так в комбинации молочной и уксусной кислот, взятых в различных соотношениях установлено, что качество выделки при применении молочной и муравьиной кислот выше, чем в случае уксусной и масляной (табл. 20).

Т а б л и ц а 20

Характеристика свойств шкурок смушки в зависимости от рода кислоты в пикеле (во всех случаях кислотность никеля 15 г/л в пересчете на уксусную кислоту)

Кислоты	Балл оценки по 100-балльной системе	Содержание азота на 1 кг шкуры (в г)	Поглощение кислоты на 1 кг шкуры (в г)	Сопрогиивление разрыву кг/мм ²	Удлинение при нагрузке 2 кг (в %)	Остаточное удлинение при нагрузке в 1 кг (в %)	Эластическое удлинение при нагрузке в 1 кг (в %)
Муравьиная	100	1,63	27,7	2,11	46,7	20,3	5,8
Молочная	100	1,52	27,3	1,73	55,7	23,1	7,0
Уксусная	85	1,26	22,4	1,04	37,6	20,0	6,8
Масляная	70	1,10	28,5	1,70	43,6	16,1	6,9

Присутствие в квасах уксусной и тем более масляной кислоты снижает благоприятное действие ванны. Таким образом, исходя из указанных результатов, следует подчеркнуть существенное значение молочной кислоты, которая по существу и создает пикелюющий эффект хлебных квасов. Тем самым опровергаются выводы Вуда не только о том, что эффект квашения определяется воздействием органических кислот, но также и о роли «букета кислот», т. е. о том, что качество проквашенности может быть обусловлено по существу случайным соотношением кислот, образовавшихся при спонтанном развитии микрофлоры.

Побочные продукты брожения. В отношении влияния побочных продуктов брожения углеводов мы рассмотрим лишь действие на кожу газов, так как прочие вещества, как спирт, глицерин и другие обычно присутствуют в сравнительно малых количествах и не характерны для нормально текущего процесса брожения.

Выше было приведено мнение Вуда о рыхлящем действии газа. Не отрицая положительного влияния этого фактора, мы вынуждены сделать несколько оговорок. Кожевая ткань представляет собой прочную структуру, которую механически, путем простого проникания пузырьков газа разрыхлить весьма трудно. Еще более затруднительно отнести за счет действия газов накопление в ванне продуктов белкового распада. Вполне понятно, что опыты, поставленные с целью имитирования газового действия при квашении, как, например, пропускание углекислоты в пикель, никакого положительного результата не дали.

Серьезным доказательством отсутствия значения газового действия при квашении является следующий опыт. Известно, что молочнокислые бактерии квасильной ванны действуют без выделения газов, однако шкурки, выделанные посредством квасов, зараженных чистыми культурами этих бактерий по органолептической оценке, а главное по всем структурным показателям, оказались тождественными шкурам, выделанным хлебным способом или мягченными растительными ферментами.

Поэтому предположение, что столь глубокие изменения в шкуре, связанные со значительным накоплением в растворе продуктов белкового распада, а также наличием специфических изменений системы эпидермиса, могут быть вызваны за счет газового действия, надо считать лишены основания.

Продукты белкового распада. Продуктами белкового распада являются полипептиды и аминокислоты, а также амины, которые в хлебных квасах будут находиться в связанном виде. Известно, что многие амины, в частности метиламин, обладают весьма высокой обезволашивающей способностью, которая особо эффективна в щелочной среде.

При проверке действия на кожу гидролизата мездры и муки, в которых можно было ожидать присутствие этих продуктов, а также непосредственно моно- и триметилamina, было отмечено повышение пластичности дермы, но микроскопическая картина кожной ткани обработанных шкурок не позволила отождествить их действие с обработкой в квасильной ванне. Во всяком случае действие этих продуктов не может являться определяющим в создании специфического эффекта проквашенности.

Окислительно-восстановительные процессы. Влиянием окислительно-восстановительных процессов, происходящих при брожении, было весьма заманчиво объяснить особенности квашения. В самом деле, наличием резкого скачка ОВП было бы легко объяснить энергичное разрыхляющее действие так называемых «сладких» (еще не закисших) квасов. Поэтому увязка действия этих квасов со своего рода восстановительным «толчком», создаваемым резким возрастанием восстановительного потенциала именно в первые стадии брожения, казалась наиболее правдоподобной.

Это было также подкреплено наблюдениями Журавлева и Тарасова⁽³⁷⁾ повышения качества уже проквашенных шкурок при обработке их гидросульфитом. В результате в промышленности были внедрены методы ускоренной выделки, сокращающие за счет введения гидросульфитной ванны продолжительность квашения, а для шкурок каракуля, консервированных квашением, был исключен процесс докваски.

Однако результаты ряда опытов, в которых варьировались условия брожения, чтобы подчеркнуть или ослабить эффект мягчения, соответственным образом изменяя восстановительную способность ванны, не дали каких-либо оснований утверждать о существенном значении восстановительных процессов. Это можно видеть из данных анализов квасильных ванн из овсяной муки, в которых сравнивалось воздействие на шкурку растворов в условиях брожения, т. е. при наличии восстановительных процессов и растворов, где жизнедеятельность микрофлоры подавлена и окислительно-восстановительные процессы сведены к нулю, (табл. 21).

Таблица 21

Результаты анализов квасильных ванн

Продолжительность обработки (в часах)	рН квасов			Азот по Серенсену (в г/л)			Азот по Кьельдалю (в г/л)		
	без толуола	с толуолом	с толуолом и уксусной кислотой	без толуола	с толуолом	с толуолом и уксусной кислотой	без толуола	с толуолом	с толуолом и уксусной кислотой
0	5,95	5,85	5,9	0,061	0,064	0,08	0,328	0,328	0,328
2	—	—	—	0,096	0,112	0,096	0,406	0,465	0,465
4	—	—	—	0,112	0,128	0,128	0,420	0,538	0,495
6	—	—	—	0,112	0,128	0,128	0,525	—	—
24	—	5,85	3,45	0,224	0,272	0,224	1,05	1,54	0,875
48	3,65	5,65	3,55	0,256	0,368	0,272	1,35	1,78	1,04

Результаты этих опытов показывают определенную связь между степенью протеолиза и величиной рН: в условиях оптимальных значений рН для действия растительных ферментов выход аминного азота оказался наиболее высоким, в то же время какого-либо эффекта от воздействия на белок процессов брожения обнаружено не было.

Проводить аналогию между воздействием гидросульфита, работающего в кислой среде, и влиянием восстановителей типа сульфидов или хлористого олова, разрушающих эпителиальные ткани, на что указывает Мерилл (Merill) (43), основания нет.

Наиболее убедительными аргументами, позволяющими отказаться от предположения о существенном влиянии восстановительных процессов на качество шкурки, являются результаты наблюдений за воздействием на кожную ткань «разжигающих» ферментов, позволивших установить основной фактор, обуславливающий специфику хлебной выделки.

Действие ферментов. Выше мы детально рассмотрели свойства ферментов растительного происхождения, однако, не затрагивая особенностей их воздействия на белок. При этом было установлено наличие двух отличных и независимо идущих процессов: дезагрегации белка без увеличения свободных аминных и карбоксильных групп и наличия некоторого возрастания продуктов белкового распада, связанного с разрывом главных валентностей, сопровождающегося увеличением конечных продуктов распада. Очевидно, при воздействии вазисильной вазны возможно возникновение обеих категорий превращений белков.

В свете изложенного обратимся к рассмотрению ферментативного воздействия на интересующие нас белки шкуры — коллаген и белки эпителия.

Работами, проведенными Бергманом (Bergmann) (41) и др. по изучению обезволашивающего действия папаина было установлено, что ферменты этого типа весьма энергично разрушают эпителиальную ткань и ослабляют связь волоса с дермой. Попутно этими авторами было проведено обследование различных буфирующих реагентов, которые одновременно являлись и активаторами папаина.

Результаты данных опытов, правда, весьма примитивно поставленных, так как ослабление волосяного покрова оценивалось субъективно выдергиванием волоса рукой, приведены в табл. 22.

Указанная характеристика папаина интересна для меховщика в том отношении, что в данном случае эффект обезволашивания получается в отсутствии щелочной среды. Деталь-

Обезволашивающее действие папаиновой обработки с применением различных буфирующих смесей

Род буфера	Величина рН	Время выпадения волоса (в часах)
Без буфера	5	48
Цитрат	5	9
Фосфат	5.3	18
Ацетат	5.1	нет выпадения
N/10 бисульфит натрия + едкий натр	5	12
Фосфат	7.2	24
N/10 бисульфит натрия + едкий натр	7	18
Фосфат	8	40

ное исследование действия папаина на меховую шкурку (смушка, каракуль) было проведено автором.

О характере воздействия папаина на белки дермы можно судить по данным табл. 23 из сравнения выплывания желатинины и накопления свободных аминных групп при обработке коллагена шкурки кролика активированным и парализованным папаином. Условия опыта: рН фосфатного буфера равно 5; концентрации: папаина—0,1%, серно-кислого железа—0,1%, моноиодусусной кислоты—0,04%, навеска коллагена в 3 г обрабатывалась в 50 мл раствора; температура 35°, продолжительность—3 суток.

Таблица 23

Выплавление желатинины и накопление формального азота из коллагена дермы кролика, обработанного папаином

Род обработки	Азот по Серенсену		Выплавление желатинины	
	в % азота шкурки	относительное увеличение	в % от азота шкурки	относительное увеличение
Контроль (фосфатный буфер рН = 5)	0,73	100	3,7	100
Папаин без активатора	1,4	192	22,9	619
То же, активировано сероводородом	2,7	370	32,6	881
Папаин, активирован сероводородом и парализован моноиодусусной кислотой	1,1	152	9,3	251
Папаин активирован сернокислым железом	1,6	219	41,4	1119
То же и парализован моноиодусусной кислотой	0,98	134	10,3	279

Приведенные данные подчеркивают свойство папаина активироваться сероводородом и солями железа и подавляться соединениями иода. Они дают возможность сделать некоторые заключения о природе изменений коллагена при этой обработке.

Действительно, учитывая значительный относительный прирост выплавленной желатины по сравнению с приростом азота по Серенсену, можно констатировать, что дезагрегация белка является более характерным изменением структуры кожной ткани, чем протеолиз, хотя этот процесс не может игнорироваться.

Данные наблюдения весьма интересны по практическим соображениям, так как рыхление кожной ткани не сопровождается столь заметным переходом вещества в раствор по сравнению, например, с воздействием пепсина, пептизирующих солей и т. д.

Изменения гистоструктуры шкуры, обработанной папаином, показали, что они тождественны изменениям, происходящим в процессе квашения и характеризуют нормальную проквашенность, увязываясь с фактором дезагрегирующего действия фермента. Очевидно, что эти изменения структуры кожной ткани должны сопровождаться накоплением в растворе азотсодержащих веществ, которое является непрерывным следствием воздействия на сложное белковое образование так же сложной ферментативной системы.

Эти наблюдения в значительной степени были подтверждены технологической проверкой выделки шкурок смушки с применением обработки папаином. Несколько шкурок после отмоки и мездрения были обработаны в растворах следующего состава:

Папаин Мерка	0,05%
Фосфатный буфер	1,5 моля
Поваренная соль	4%
Тимол	0,5%

Другой раствор — контрольный — не содержал папаина. Продолжительность обработки — 18 час. Температура 35°. Далее следовали пикелевание раствором, состоящим из молочной и уксусной кислоты, жирование и операции сушки и отделки. Готовые шкурки, обработанные с папаином, оказались особо мягкими и пластичными и по качеству соответствовали шкуркам, выделанным хлебными квасами. Это еще более подчеркивалось некоторым ослаблением волосяного покрова при выгрузке шкурок из смягчительной ванны. Показатели механического анализа дермы подтверждают положительный эффект данной обработки (табл. 24).

Сравнение выделки с применением папаина с пикельной

Род обработки	Механический анализ				
	Сопро- тивление разрыву (в кг/мм ²)	Удлинение в %			
		при разрыве	при нагрузке в 2 кг	остаточ- ное	эластиче- ское
Без папаина	2,1	47,5	21	12,8	3,1
С папаином	1,86	52	23,7	13,6	2,81

Наличие ферментативного воздействия может быть подтверждено результатами следующего опыта. Шкурки были загружены в квасы, приготовленные из мелассы (50 г/л), солодовых ростков (50 г/л) и поваренной соли (40 г/л). Для уничтожения ферментов ростки были предварительно проварены. Контролем служило квашение в ванне того же состава, в которой применялись обычные солодовые ростки. Шкуры загружали в ванну, только что приготовленную («сладкие квасы»), и в ванну, предварительно закисавшую в продолжение 24 час.

Результаты опытов показали, что проваривание, не отражаясь существенно на кислотности ванны, в значительной мере влияет на уменьшение прироста аминного азота. Так, за время обработки шкурок прирост аминного азота по отношению к первоначальному его содержанию выразился в следующих цифрах (в %):

„Сладкие“ квасы на проваренных соло- довых ростках	38,9
То же на нормальных	193
Закисшие квасы на проваренных ростках	56,2
То же, на нормальных	93,5

С целью подтверждения аналогии между воздействием на меховую шкуру папаина и квашением было проведено значительное количество технологических опытов. Эти опыты позволили достаточно твердо установить, что ферментативное воздействие является основным фактором, обуславливающим специфичность хлебного квашения, т. е. создающим характерные изменения в структуре кожной ткани шкуры, а также и потребительский качественный эффект.

Резюмируя все сказанное выше, мы можем определить квашение как сложный биохимический про-

д е с с, обуславливающий в первую очередь следующие основные воздействия на кожную ткань: 1) пикелование молочнокислым пикелем; 2) ферментативное разрыхление коллагеновой вязи и повреждение эпителиальных компонентов;

К сопутствующим факторам следует отнести: 3) смягчающее действие продуктов белкового распада, 4) газовое действие и 5) действие восстановителей.

Наряду с характеристикой специфичности процессов квашения попытаемся обобщить полученные результаты с точки зрения оценки изменений, претерпеваемых коллагеном кожной ткани при квашении и, в частности, при смягчающем воздействии растительных протеиназ.

Вопросу строения коллагена и желатины посвящено значительное количество работ. Нам представляется наиболее правильным ориентироваться на предлагаемую С. И. Соколовым модель коллагеновой структуры. Основой ее является пептидная цепочка, образовавшаяся соединением остатков аминокислот по линии главных валентностей.

Укрупнение цепочек и возникновение плоскостной, а затем пространственной структуры идет:

1) за счет образования ковалентных связей, обусловленных совмещением электронных орбит двух каких-либо атомов, например, двух углеродных или углерода и азота; 2) за счет взаимодействия между имидной группой одной цепочки с карбонильной группой другой (водородная связь).

Этот последний тип связи в 10 раз менее прочен, чем ковалентная связь. Очевидно, можно представить себе также возникновение взаимопротяжения между неполярными радикалами цепочек под действием кулоновских сил с образованием структуры на подобие графита.

Последующее построение мицеллы в пространстве обуславливается взаимодействием боковых цепей диамино- и дикарбоновых кислот, содержащих свободные полярные группы и образующих солеподобные соединения. Последний тип электровалентных связей является наиболее лабильным. Как показывает рентгенографический анализ, именно по линии этого типа связей наиболее вероятно внедрение молекул воды, что обуславливает специфические лиофильные свойства белка (набухание). Обращаясь к микроскопической структуре коллагена, т. е. переходя к размерам фибрилл, можно считать установленным, что фибриллы в свою очередь компануются из волоконца более элементарного строения. При этом энергия связи этих волоконца в фибрилле, очевидно, будет несравненно меньшей, чем энергия электровалентных связей между элементарными цепями и тем более энергия пептидной связи.

Желатиновый студень отличается от коллагена отсутствием явно выраженной волокнистой структуры, в значительной мере случайным расположением отдельных слагающих ее единиц одной относительно другой и соответственно, значительно в большей мере ослабленными силами их взаимодействия. Некоторая линейная ориентация пептидных цепей желатины проявляется более отчетливо лишь в условиях специальных воздействий (растягивание и т. д.). В процессе застудневания желатины происходит образование более сложных структур, связанное с переплетением и свойлачиванием более простых образований; возникает анизотропность в поверхностных слоях и т. д. Это приближает структуру желатины к структуре коллагена.

Гернгросс (Gerngross) и Катц (Katz) показали, что переход коллагена в желатину происходит без разрыва главных цепей и обусловлен разрыхлением исходной мицеллы с некоторой дезориентацией цепочек. Наличие далеко идущей аналогии между коллагеном и желатиной позволяет сделать вывод о том, что те дезагрегационные процессы, которые в последнем протеине выражаются фактом резкого падения вязкости, будут происходить также и в коллагене, хотя внешне это может проявляться несколько иначе, как например, наблюдается при рассмотрении эффекта мягчения.

Анализируя отдельные опытные данные об изменении свойств коллагена в мягчительных процессах, можно констатировать следующее:

1. Рентгенографическим анализом установлено отсутствие различия в тонкой структуре необработанных коллагеновых волокон и волокон, прошедших зольно-мягчительные операции (исключая обработку сернистым натром, что для интересующего нас случая не характерно).

2. Микроструктура коллагеновой ткани, прошедшей мягчение растительными ферментами, согласно наблюдениям Зубина (2) характеризуется полным сохранением всех видимых ее компонентов, причем волокнистое строение выявляется особенно отчетливо. Наряду с этим наблюдается появление характерной продольной штриховатости волокон, образование «открытых» пучков и расщепление их на более элементарные компоненты.

3. Сопоставляя образование аминного азота и осадка с дубителем при обработке гольевого порошка трипсином Страсни подчеркивает, что в данном случае в основном происходит пептизация белка, но не гидролиз.

4. Наши наблюдения показывают значительное возрастание выплавления желатины из коллагена при обработке раститель-

ными ферментами (папаин, квасильная ванна). То же отмечает и Москова (3) применительно к голью, мягчительному трипсином.

5. Связывание хромовых солей промягченной шкуркой протекает в более мягких условиях. Поскольку минеральное дубление нельзя рассматривать как пермутоидный процесс, отмеченный факт также может быть объяснен разрыхлением крупных слагающих белка и увеличением общей реагирующей поверхности.

6. Можно сослаться на выводы Резниченко и сотрудников (4), что дезагрегация белков при действии протеолитических ферментов не связана с разрывом главных валентностей, а определяется воздействием на побочные валентные связи, приводящим к разъединению (разрыхлению) отдельных структурных слагающих протеина. Резниченко характеризует дезагрегацию, как реакцию деполимеризации. Следует, однако, подчеркнуть, как указывает Благовещенский (24), значительную неясность в этом вопросе. Благовещенский считает, что «повидимому эти дезагрегирующие ферменты расщепляют белковые мицеллы до молекулы, представляющей собой пептидную цепочку». В то же время ряд исследователей, как, например, Грассман, категорически отвергает дезагрегирующее действие ферментов (25).

Таким образом, приведенные данные позволяют сделать вывод, что мягчащее воздействие растительных ферментов в значительной мере направлено по линии связей, обладающих очевидно минимальным запасом энергии, которые обуславливают компановку наиболее крупных структурных образований (порядка фибрилл), не затрагивая тонкой элементарной структуры. Одновременно с этим должно иметь место инактивирование возникающих полярных центров, что должно исключить возможность поглощения влаги и образования сольватных оболочек. Возможно, в данном случае существенное значение имеет тот факт, что оптимум действия протеолитических ферментов растительного происхождения лежит вблизи изоэлектрической точки белка.

В отсутствии набухания можно усмотреть принципиальное отличие в действии растительных протеаз и пептизирующих солей (например, хлористого кальция, роданистого калия и т. д.). В последнем случае пептизация и набухание обусловлены в значительной мере избирательной адсорбцией ионов и приводят к разъединению отдельных слагаемых белка с переходом его в раствор без образования глубоких продуктов распада.

Понятно, что при рассмотренных выше особенностях воз-

действий фермента не должна снижаться прочность коллагеновой вязи дермы в целом; кроме того повышаются ее пластические показатели и увеличиваются тягучесть, мягкость, что и наблюдается на практике.

Наряду с этим «разрыхление» пучка должно привести к понижению его устойчивости к внешним воздействиям, что мы и усматриваем в возрастании количества выплавляемой желатины при термической обработке. Это же обстоятельство обуславливает и облегчение проведения дубления.

Понятно, что при обработке желатинового раствора, не имеющего столь совершенной микроструктуры, как коллаген, воздействие фермента должно проявиться по линии ослабления связей между беспорядочно расположенными компонентами, что и будет рассматриваться как потеря вязкости системы.

Таким образом, в чистом виде смягчающее действие растительных ферментов мы объясняем своеобразным разрыхлением (пептизацией) монолитного коллагенового пучка, обуславливаемым нарушением сил сцепления между отдельными его микроскопическими слагающими без существенного повреждения тонкой структуры. В практических условиях оно сопровождается гидролитическими процессами, характеризующимися накоплением растворимых азотсодержащих продуктов распада.

7. МЕТОДЫ ОКУНОЧНОГО КВАШЕНИЯ

Квашение с применением овсяной муки

В начале настоящей работы было приведено описание существующей методики квашения каракулевой группы сырья в самом схематическом виде. Ниже мы разберем преимущества и недостатки этой методики. Затем рассмотрим отдельные методы, которые могут быть применены, чтобы в какой-то мере избежать этих недостатков.

Как уже было указано, квашение шкурок на овсяной муке по обычно принятой в меховой промышленности схеме ведется следующим образом. Овсяную муку подвергают закисанию в специальных чанах при начальной температуре около 40° в продолжение одних-двух суток до достижения кислотности порядка 6—7 г/л (в пересчете на молочную кислоту). Для лучшего закисания муку берут в 2—3-кратном количестве по сравнению с содержанием ее в рабочем растворе.

Закисшие квасы перекачивают в квасильный барабан, куда добавляют необходимое количество воды, нагретой до 38—40° для достижения рабочего содержания муки, т. е. 100—

120 г/л. Затем добавляют поваренную соль из расчета 40 г л, после чего загружают предварительно отмоченные и омедренные шкуры каракуля¹.

Продолжительность обработки — от 5 до 7 суток, причем выгрузка производится по усмотрению мастера на основе его практического опыта.

Процессы, следующие за квашением, сводятся в ряде случаев к дублению или жированию, после чего производится сушка и отделка кожной ткани.

К преимуществам этой методики относятся:

1) простота приготовления рабочей ванны и проведения квашения;

2) устойчивость условий брожения, поддержание которых не требует каких-либо специальных мероприятий; при правильном проведении закисания квасов гарантируется достижение достаточно стабильной молочнокислой флоры, препятствующей возникновению каких-либо нежелательных явлений при обработке шкурок.

Недостатками методики являются:

1) нерациональное расходование муки (это касается использования как крахмала, так и мягчащих свойств протеолитических ферментов);

2) сравнительно длительный цикл квашения;

3) необходимость готовить квасильную ванну заблаговременно перед загрузкой шкур для накопления некоторой начальной кислотности, что требует дополнительного оборудования.

Повышение использования сахаристых веществ муки, позволяющее сократить ее расход, можно осуществить путем осахаривания крахмала. Этот вопрос в практике бродильной промышленности уже давно разрешен. В целях применения осахаривания для обработки меховых шкур пришлось пересмотреть условия проведения этой операции применительно к специфическим особенностям квашения. Сюда в первую очередь необходимо отнести сохранение активности протеолитических ферментов злаков. Подготовка квасильной ванны в этом случае складывается из клейстеризации крахмала муки, его осахаривания солодом и наконец, обычного сбраживания молочнокислыми культурами бактерий. Понятно, что для более полного сохранения ферментов как протеолитических, так и осахаривающих, клейстеризацию следует

¹ Подобно каракулю, обрабатывают смушку, яхобаб, каракульчу, а также белку.

производить при возможно более низкой температуре, т. е. около 60°.

Так как овсяная мука содержит также диастатические ферменты, было установлено, что образования сахаров вполне возможно достичь путем самоосахаривания при условии соответствующего регулирования температуры. В табл. 25 показаны результаты сравнительных опытов по накоплению сахаров из оклейстеризованной овсяной муки с диастатической силой 15 (по Виндишу), а также с добавкой ячменного и овсяного солода с диастатической силой, соответственно 247 и 256.

Т а б л и ц а 25

**Осахаривание овсяной муки (100 г/л) в продолжение 24 час.
в присутствии солода (5 г/л) и без него¹**

Условия осахаривания	Содержание мальтозы (в г/л) при температуре соложения		
	35—33°	45—50°	60°
Без солода	9,91	9,91	17,0
В присутствии солода:			
ячменного	14,86	19,01	—
овсяного	14,33	16,36	—

Накопления кислотности, равноценного достигаемому при производственном квашении, возможно добиться при меньшей затрате муки. С точки зрения расхода углеводов при полном использовании крахмала расход муки можно было бы снизить до 25—30 г/л, считая, что крахмал составляет около 40% веса муки. Однако при переходе сахаров в кислоты встречается серьезное осложнение. Дело в том, что для интенсивного развития молочнокислой микрофлоры квасов необходимо создать достаточный запас азотистого питания, минимум которого, как показали Мантейфель и Дратвина, находится в пределах концентрации неосахаренной муки, применяемой Ростовкинским меховым комбинатом. Поэтому ставить вопрос о значительном сокращении расхода муки можно лишь в том случае, если недостаток азотистого питания будет компенсирован каким-либо другим питательным субстратом. Однако молочнокислая флора квасов настолько «разборчива» в выборе

¹ Для точного учета образовавшегося сахара, во избежание возникновения брожения, к растворам добавлен толуол.

питания, что усваивает только белковые вещества растительного происхождения, не воспринимая искусственных питательных сред. При проведении осахаривания и соложения количество муки, обеспечивающее достаточное накопление кислоты, оказалось возможным снизить до 80 г/л.

Возможность большего снижения расхода муки проверялась путем «подкрепления» хлебных квасов солодовыми ростками, стимулирующими микробиологические процессы. Однако, комбинация муки и солодовых ростков лишена практического значения: более целесообразно полностью заменить муку сахарами, избегая тем самым необходимости клейстеризации и соложения крахмала.

Квашение на осахаренной муке проводят по следующей схеме: размешивают в воде 200 г/л муки при 60° и осахаривают 5% (от веса муки) солода в продолжение 6 час.¹ Добавлением холодной воды температуру раствора снижают до 40°, после чего в квасы вводят закваску (отработанные квасы). Спустя 12—16 час. по достижении необходимой кислотности и разбавления ванны до содержания 80 л/г муки добавляют поваренную соль и загружают шкурки. Квашение производится описанным выше способом.

О ходе накопления кислотности можно судить по данным табл. 26.

Таблица 26

Накопление кислотности при квашении на осахаренной муке :

Наименование показателей	Перед внесением культуры бактерий	1-й день закисания	После разбавления перед загрузкой шкур	2-й день квашения	3-й день квашения
Кислотность в г/л уксусной кислоты	1,74	3,98	9,45	9,45	9,9
Сахар в г/л глюкозы	20,2	18,2	12,65	3,02	—

Обработка описанным методом создает проквашенность вполне соответствующую получаемой при энергичном квашении. Проверка интенсивности ферментативных процессов в условиях снижения расхода муки дала следующие результаты

¹ В случае отсутствия солода возможно провести самоосахаривание в этом случае длительность процесса увеличивается в 1½—2 раза.

В качестве показателя служила величина прироста азота по Серенсену (в г/л) за сутки брожения при температуре 32° из осахаренной и неосахаренной овсяной муки.

Концентрация муки (в г/л)	Осахаренная	Неосахаренная
50	0,053	0,005
100	0,053	0,014

Эти цифры позволяют сделать вывод, что осахаривание муки способствует также ферментативным процессам и тем самым исключается опасность сведения обработки к обычному пикелеванию.

Хотя квашение по описанной схеме позволяет получить готовую продукцию, по качеству равноценную вырабатываемой по обычной производственной методике и при меньшем расходе овсяной муки, мы рассматриваем эту схему лишь как промежуточный этап, который показывает возможность перехода от квашения мукой непосредственно к квашению в ванне, содержащей сбраживаемый сахар и белок, необходимый для развития молочнокислой флоры.

Квашение на мелассе и солодовых ростках

В качестве углеводов, являющихся необходимым продуктом для образования органических кислот, с успехом могут применяться сахара: глюкоза, мальтоза. По предложению Мантейфель и Дратвиной, наиболее рационально применять отход свеклосахарного производства — мелассу (содержит до 50% сахарозы), легко сбраживаемую молочнокислыми бактериями квасильной ванны.

В качестве белкового субстрата целесообразно использовать жмыхи или солодовые ростки, являющиеся весьма эффективным материалом также в смысле высоких смягчающих свойств.

Комбинация меласса — солодовые ростки нашла применение в меховой промышленности при обработке каракулево-змушковой группы. Этот метод позволяет полностью имитировать стандартное квашение на муке, так как все остальные параметры процесса остаются полностью сохраненными.

Обычно при этом методе происходит более интенсивное образование кислоты, поскольку наличие свободных сахаров стимулирует микробиологические процессы. Это позволяет значительно сократить срок подготовки ванны перед загрузкой.

Следует подчеркнуть, что наличие в ванне свободных сахаров при богатом белковом питании требует более внимательного наблюдения за ходом закисания ванны, так как

в созданных условиях заражение квасов какой-либо посторонней культурой и ее последующее развитие может произойти более легко, чем при недостатке свободных сахаров, как при обычном квашении.

Выбор сахаров в данном случае основан прежде всего на экономических соображениях. Поскольку меласса представляет собой отход и является дешевым видом сахаросодержащих продуктов, ее применение наиболее целесообразно. Концентрация сахаров должна обеспечивать необходимый запас для достижения достаточно полного накопления кислоты. Поскольку меласса обычно содержит около 50% тростникового сахара, для квашения вполне достаточно брать ее в количестве 40—50 г/л.

Содержание солодовых ростков в ванне устанавливают, исходя из необходимости введения минимума белка, достаточного для развития молочнокислой флоры и смягчающего действия на кожуемую ткань. Как показали проведенные опыты, количество солодовых ростков может быть установлено в пределах 30—50 г/л.

Квашение на мелассе и солодовых ростках производится следующим образом. В барабан заливают воду при температуре 40° и загружают солодовые ростки из расчета 30—40 г/л и мелассу 40—50 г/л, содержащую около 50% сахаров. Для лучшего брожения в качестве закваски добавляют некоторое количество отработанных квасов. Загрузку шкур производят через несколько часов после приготовления ванны по накоплению 4—5 г/л кислоты (в пересчете на молочную) в присутствии 40—50 г/л поваренной соли. Квашение ведется обычным порядком в продолжение 4—5 суток. Выгрузку производят на основе практического суждения о степени проквашенности. Кислотность отработанной ванны — в пределах 8—12 г/л (в пересчете на молочную кислоту).

Квашение на мелассе и солодовых ростках по сравнению с обычным квашением на муке, кроме снижения в 4—5 раз стоимости расходуемых материалов при приготовлении ванны, исключает из рецептуры пищевой продукт — муку при равноценном качестве шкур.

Поскольку меласса и солодовые ростки обычно не являются столь дефицитными материалами, их можно применять в качестве заменителей муки для обработки не только каракуля и смушки, но и для других видов мехового сырья. Так, например, при обработке мерлушки и козлика, особенно выделки и крашения по методу «прямого хода» приходится сталкиваться с появлением весьма серьезного дефекта, так называемого «треска» лица. Сосочковый слой дермы этих

видов меха в отличие от сетчатого слоя построен из весьма рыхлой ткани, к тому же густо пронизанной глубоко заложённым волосом. Поэтому при растягивании шкуры сосочковый слой и связанный с ним эпидермис не выдерживают напряжения и разрываются, образуя характерные переломы.

Уменьшение этого порока связано с повышением пластичности тканей, образующих эпидермис и сосочковый слой дермы. Этого можно достигнуть за счёт разрыхляющего воздействия на белки сосочкового слоя и кератин эпителиальных тканей. Пикельная обработка не может обеспечить таких изменений, в то время как квашение создаёт структуру кожной ткани, обладающую в целом более равномерным коэффициентом растяжения, что приводит к снижению количества переломов.

Измененные режимы квашения

Рассмотренные выше способы квашения по существу воспроизводят «классический» метод квашения на овсяной муке.

Однако в практике меховой промышленности применяются методы обработки, которые в отличие от описанных выше, основаны на использовании смягчающих свойств ванны в условиях низкого кислотосодержания с последующим переводом ее в пикель (так называемое смягчение-пикель). Отделение сбраживающих сахаров (меласса) от белковых веществ и ферментативных материалов позволило упростить сравнительно громоздкий и трудно контролируемый микробиологический процесс квашения путём замены его более простым совершенным ферментативным смягчением. Оно открыло пути для дальнейшей рационализации всей совокупности процессов выделки меха в целом.

Метод смягчение-пикель был разработан лабораторией Росткинского мехового комбината и используется при обработке относительно дешёвых видов меха, как-то: мерлушки, козлика, яхобаба, белки и других. В данном случае в создании специфического эффекта проквашенности наиболее существенную роль играют протеолитические ферменты, обуславливающие смягчающее действие квасильной ванны. Микробиологические же процессы необходимы лишь постольку, поскольку они создают достаточную кислотность среды для обеспечения консервирующего и пикелюющего действия кислотно-солевой системы.

Мягчащие свойства растительных ферментов проявляются наиболее эффективно лишь в слабокислой среде, во всяком случае при рН ванны выше 4 (табл. 27). Поэтому целе-

Разжижение желатины под действием квасов из овсяной муки в зависимости от времени закисания

Время отбора пробы квасов с момента закисания (в час)	pH квасов	Результат обработки желатины
2	5,97	Разжижение
4	5,59	„
6	5,49	„
24	3,55	Разжижения нет

сообразно разделить смягчающее и пикелюющее действие, т. е. введение кислоты производить только лишь по достижении необходимой промягченности и разрыхления кожной ткани. Это позволило сократить длительность обработки за счет повышения интенсивности процесса.

При обычном квашении наибольший смягчающий эффект достигается в первые часы обработки — до возникновения интенсивного кислотообразования, т. е. в так называемых «сладких» квасах.

Зубин методами гистологического анализа показал, что «сладкие» квасы за несколько часов обработки, еще до возникновения интенсивного брожения создают рыхление кожной ткани, равноценное квашению закисшими квасами в течение 1—2 суток.

Этот эффект следует отнести за счет воздействия «разжижающего» фермента, содержащегося в исходном материале, оптимум действия которого находится в зоне значительной pH, близкой к нейтральной, т. е. соответствует незакисшей квасильной ванне.

По аналогии с интенсивным разжижением желатины эффекта разрыхления коллагеновых волокон следует ожидать также в сравнительно небольшие отрезки времени.

Для сравнения процессов смягчения и обычного квашения были проведены следующие опыты. Отмоченные омедренные шкурки загружали в ванну следующих составов (в г/л):

Квашение

Солодовые ростки	40
Меласса	30
Поваренная соль	40

В этот раствор добавляли закваску (старые квасы) в количестве 1% от объема раствора. Загрузку шкурок производили спустя 6 час. с момента приготовления ванны. Температура 37°. Ж. К. — 6.

Мягчение

Солодовые ростки 40
 Поваренная соль 40

Загрузку шкурок производили непосредственно после приготовления ванны. Температура 37°. Ж. К. — 6. Через 18 час. концентрацию соли доводили до 40 г/л. Данные анализов приведены в табл. 28.

Т а б л и ц а 28

Изменение величины рН, кислотности, протеолитической активности в ваннах квашения и мягчения

Время отбора проб (в час.)	рН		Кислотность (в г/л) молочной кислоты		Разжижение желатин за 2 час (в %)		Азот по Серентсену (в мл 1/10 N едкого раствора)	
	мягчение	квашение	мягчение	квашение	мягчение	квашение	мягчение	квашение
3	5,4	5	1,47	2,2	26,8	29,4	0,6	1,7
6	4,6	3,8	1,56	3,5	30	7,5	1,3	1,7
9	4,2	3,8	1,7	4,95	—	7,0	1,5	1,7
12	4,0	3,6	1,85	6,7	—	7,1	1,75	1,9
18	—	3,6	2,2	8,2	2,5	—	2,0	2,0
40	4,0	3,6	3,4	8,7	—	—	3,5	3,4
64	—	3,6	—	10,4	—	—	—	4,6

Данные табл. 28 приводят к следующим выводам.

1. В ванне квашения снижение величины рН и, соответственно, протеолитической активности происходит за более короткий срок (около 6 час.), что говорит о более низком использовании мягчащих свойств ванны.

2. С целью максимального использования протеолитического эффекта загрузку шкур в ванну следует производить непосредственно после ее приготовления.

Таким образом, разрыв ферментативного воздействия и микробиологических процессов в значительной мере упрощает метод выделки. В качестве мягчащего материала могут быть использованы как овсяная мука, так и солодовые ростки или другие материалы растительного происхождения, содержащие протеолитические ферменты.

Обработка шкур методом мягчение-пикель выполняется следующим образом. Отмоченные и омедренные шкуры загружают в свежеприготовленную ванну, составленную из 20—40 г/л овсяной муки и 20 г/л поваренной соли при температуре 38°. Спустя 24 часа в ванну добавляют поваренную соль до общего содержания 40 г/л. Продолжительность обработки — до 2 суток. После этого для достижения эффекта пикелевания в ванну вводят серную кислоту в количестве 8—10 г/л. Общая продолжительность обработки — в пределах 3 суток.

Метод мягчение — дубление. Широкое внедрение в меховой промышленности метода хромового дубления заставило в значительной мере пересмотреть взгляды на необходимость и назначение процесса пикелевания.

Пикелевание в растворах с высоким содержанием кислоты (выше 10 г/л) оправдывалось лишь в условиях пикельно-жирового метода выделки. Это обеспечивало необходимое консервирование кожаной ткани, связанное с созданием в шкуре некоторого избытка свободной кислоты, определяющего значение рН водной вытяжки ниже 4.2—4.5. Поэтому в процессе квашения являлось необходимым достичь установленной кислотности ванны за счет брожения сахаров.

Возможное кислотное рыхление при наличии несравненно более высокого смягчающего действия ферментов оказывается практически ненужным.

Высокая же кислотность смягчительной ванны в условиях последующего хромового дубления является отрицательным фактором, тормозящим успешное протекание поглощения и связывания шкурой хромовой соли. В то же время структура кожаной ткани, получаемая в процессе мягчения, и созданная величина рН наиболее благоприятны для поглощения хрома. Это позволило вести процесс дубления в несравненно более мягких условиях, чем в том случае, если шкуры прошли квашение, а тем более пикелевание с применением минеральной кислоты. Обычно дубление шкур, обработанных пикелем из серной кислоты, производится в хромовой ванне с содержанием окиси хрома 1—1,5 г/л при конечной основности не ниже 30% по Шорлеммеру. В случае же предварительного мягчения достаточная продубленность шкур, характеризуемая температурой сваривания порядка 70°, может быть получена при обработке в ванне, содержащей менее 1 г/л окиси хрома, при конечной отрицательной основности. При этом поглощение окиси хрома из раствора достигает 40—50%, что обычно при дублении пикелеванных шкур не наблюдается.

Эти особенности дубления, совмещаемого с мягчительными операциями, можно объяснить: созданием в мягчительной ванне достаточно стабильных значений рН (порядка 4), при которых обеспечивается образование энергично дубящих хромовых комплексов и возникновением весьма устойчивой буферной системы (фосфорные, органические кислоты и их соли).

На основе указанных предпосылок была предложена следующая методика выделки каракулево-смушкового сырья с применением мягчения солодовыми ростками, которые, как указано выше, могут быть заменены любым ферментсодержащим материалом растительного происхождения.

После отмоки и мездрения шкурки проходят следующие операции:

Мягчение в барабане или баркасе при Ж. К. — 6 и температуре 40°. Продолжительность 48—72 час. до готовности шкурок.

Состав ванны (в г/л):

Солодовые ростки	40—50
Соль поваренная	20

Через 18 час. добавляют соль до 40 г/л. рН ванны перед загрузкой — не ниже 6.

Дубление в той же ванне, в которой производилось мягчение, без выгрузки шкур и спуска раствора. Концентрация окиси хрома — 0,4—0,6 г/л. Основность — 10%. Продолжительность 10 час. до достижения температуры сваривания 65—70°.

Применение данной методики позволяет исключить или сократить расход ценных или дефицитных материалов, как-то муки, мелассы, поваренной соли, хромовых квасцов и т. д.

Ее существенное преимущество — исключение молочно-кислого брожения, как необходимого фактора. Это дает возможность избежать таких осложнений, как ненормальное нарастание кислотности в ванне, и других, трудно учитываемых явлений, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов.

Система контроля процесса становится значительно более действенной: весь режим мягчения определяется:

1) протеолитической активностью и величиной рН исходного материала (методики анализа этих показателей весьма несложны, и определение их должно быть принято производством, как обязательное); 2) величиной рН мягчительной ванны, которую в исключительных случаях можно довести до оптимальной добавлением соответствующих количеств кальцинированной соды или бикарбоната.

Однако, надо иметь ввиду, что при проведении мягчения, которое в значительной мере повышает интенсивность разрыхления кожной ткани, следует особо тщательно проводить контроль за состоянием шкурок во избежание их перемягчения.

Кроме того необходимо учесть, что исключение молочнокислого брожения может вызвать отдельные осложнения в проведении процесса, вследствие развития каких-либо паразитических культур, для которых наличие молочнокислой флоры является существенной преградой. Поэтому при проведении мягчения весьма целесообразно применение антисептиков в отмоке или же непосредственно в мягчительной ванне.

В качестве антисептика может служить хлористый цинк, рекомендованный Журавлевым или испытываемый в настоящее время ЦНИКП'ом кремнефтористокислый натрий и др.

Гидросульфитный метод. Работами Журавлева и Тарасова установлено, что применение такого интенсивно действующего восстановителя, как гидросульфит, для шкур, прошедших предварительное квашение, позволяет резко повысить качество и соответственно сократить производственный цикл квашения. При обработке шкурок каракуля с применением консервировки квашением докваску вообще удается исключить. Причина этого явления еще недостаточно ясна.

На основе оценки микроструктуры обработанных шкур и того факта, что эффективность воздействия гидросульфита проявляется только лишь на шкурах, подвергнувшихся предварительному квашению, Зубиным высказано предположение, что достигаемое расщепление коллагеновых волокон обусловлено, повидимому, своего рода «газовым ударом» (аналогичным механической разбивке) по связям, уже ослабленным в процессе квашения (40).

В этом убеждает факт интенсивного распада гидросульфита в кислой среде с выделением в толще шкуры за короткий срок значительных количеств сернистого газа.

Этот вывод не может идти в разрез с высказанными выше соображениями о газовом действии в квасильной ванне: в этом случае интенсивное газовыделение происходит обычно до загрузки шкур и действию газов подвергается структура, еще не подвергнувшаяся ферментативному разрыхлению.

Исходя из этого, гидросульфитную обработку следует рассматривать, как весьма эффективный фактор, способ-

ствующий достижению при квашении более высоких качественных показателей.

Практическое затруднение в применении гидросульфитной обработки заключается в выделении больших количеств сернистого газа. Это обстоятельство было учтено проведением операции в барабане при совмещении ее с нейтрализацией щелочами.

При применении данной методики, как и при рассмотренном выше методе «мягчения — дубления», создаются весьма благоприятные условия связывания хромовых солей. Это позволяет вести процесс при незначительных затратах хрома и низких основностях.

Методика выделки каракуля полуквашеной консервировки состоит в следующем.

После отмоки в ванне, содержащей 5 г/л уксусной кислоты и 40 г/л поваренной соли (во избежание вымывания кислоты, введенной при консервировании) и мездрения шкуры поступают в гидросульфитную ванну.

Гидросульфитная обработка проводится обязательно в барабане. Начальная ванна содержит поваренную соль в количестве 40 г/л. Гидросульфит (12—15 г/л) вводят в порошкообразном виде после загрузки шкурок. Температура 32°. Ж. К. — 8. Продолжительность обработки — 8 час. За 30 мин. до выгрузки в ванну вводят 3 г/л кальцинированной соды.

Далее следуют отжим в центрифуге и дубление в ванне, содержащей 0,5 г/л окиси хрома при основности — 0—5‰ и 40 г/л поваренной соли. Температура 25°. Продолжительность обработки 8 часов до достижения температуры сваривания в 65—70°.

Шкуры пресносухой и сухосоленой консервировки перед гидросульфитной ванной получают слабое квашение по следующему примерному рецепту (в г/л).

Солодовые ростки	20
Меласса	7
Соль поваренная	25

Начальная кислотность около 1 г/л в пересчете на уксусную кислоту. Через 15 час. в ванну добавляют 15 г/л солодовых ростков и 8 г/л мелассы и доводят концентрацию поваренной соли до 40 г/л.

Конечная кислотность 6—7 г/л Температура обработки — 38°. Общая продолжительность процесса — 48—60 час.

Далее следуют гидросульфитная ванна и остальные операции, которые проводятся по указанной выше методике.

8. КВАШЕНИЕ НАМАЗНЫМ МЕТОДОМ

Кроме описанных выше окуночных методов квашения мехового сырья, для некоторых видов меха иногда применяют также намазной метод. Изложенные выше теоретические данные относятся также и к этому последнему.

Квашение намазью употреблялось еще сравнительно недавно при выделке пушнины и зайца. Его применение вызвано тем, что для сырья с мягким густым волосом окуночное квашение создает ряд осложнений в части некоторого ухудшения волосяного покрова (потеря живости и рассыпчатости, пятнистость и т. д.).

При намазном квашении употребляют просеянную муку, которую берут в количестве 500—700 г/л для получения достаточной вязкости квасов, препятствующей стеканию их со шкурки при дальнейших операциях вызревания после намазок¹.

Сущность методики намазного квашения заключается в следующем. Шкурки, отмоченные намазным способом и омедренные, намазывают вручную закисшим квасом указанной концентрации с кислотностью 10—12 г/л в пересчете на уксусную кислоту. Затем их выдерживают до 2 суток в помещении подвешенными за голову и вывернутыми волосом наружу при температуре 35—40° и влажности около 60%. Для более полного прокваса операции намази и вызревания повторяют обычно два раза.

Однако нормального прокваса можно достигнуть, расходуя значительно меньшее количество муки, по сравнению с применяемым на производстве, но в этом случае квасы становятся слишком жидкими и стекают со шкур, вследствие чего не обеспечивается достаточное взаимодействие между дермой и компонентами квасильной намази. Для устранения стекания квасов в них был добавлен загуститель^(*), приготовленный разваркой части квасов острым паром. Образовавшийся крахмальный клейстер при смешивании с неразваренными квасами заметно повышал их вязкость, сохраняя в то же время достигнутую кислотность и другие свойства квасильного раствора.

В табл. 29 приведены сравнительные данные анализа шкурок зайца беляка, выделанных с применением загустителя и по обычной производственной методике.

¹ Кустари села Дунилова Шуйского района употребляют мелкоистолченное зерно — так называемую «толчею». Очевидно при большем расходовании материала такая намазка будет иметь также более высокие мягчащие свойства.

**Анализ шкурок зайца-беляка, выделанных с применением
загустителя и без него**

Состав квасов	Потеря влаги шкурками при квашении (в %)			Механический анализ шкурок в 1 кг (в %)			
	при первой лежке	при второй лежке	при сушке	Сопротивление разрыву (кг/мм ²)	Удлинение при разрыве (в %)	Остаточн. удлинение при нагрузке в 1 кг (в %)	Бальная оценка качества по 100-бальной системе
320 г/л муки с загустителем	20,1	14,1	56,0	1,25	43,5	10,6	95
500 г/л муки без загустителя	21,2	23,8	46,5	1,43	25,8	5,3	90

Как показывают цифры механического анализа, а также данные органолептической оценки, качество шкурок в случае применения загустителя несколько выше, чем при выделке по обычной методике. Одновременно следует отметить уменьшение потери влаги шкурками при лежке (за счет стекания со шкурки), что обеспечивает нормальное течение процесса.

9. ДЕФЕКТЫ КВАШЕНИЯ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

Практическое проведение квашения требует весьма большого опыта и навыков как в технике выполнения операции, так и в оценке готовности обрабатываемых шкурок.

Вся трудность заключается:

1) в отсутствии достаточно удобных для производства методов контроля исходных материалов и оценки весьма специфических явлений, происходящих в ванне и в шкурке при квашении и 2) в отсутствии сколько-нибудь определенных критериев проквашенности.

Эти трудности еще усугубляются тем обстоятельством, что в зависимости от качества сырья, его консервировки, условий хранения (зачастую трудно устанавливаемых в подготовительных операциях) приходится соответственно «на ходу» корректировать режим проведения квашения.

При обычно принятом методе квашения наиболее часто приходится сталкиваться со следующими отклонениями от

нормально установленной схемы: а) отсутствием нарастаний кислотности, б) снижением кислотности, в) отсутствием должной промягченности, г) быстрым протеканием процесса мягчения, т. е. достижением промягченности шкурок и соответственно ослаблением волоса до накопления в ванне необходимой кислотности.

Как видно, большинство перечисленных отклонений в значительной мере обусловливается наличием микробиологических процессов. Поэтому при применении методов мягчения — пикель или мягчение — дубление управление технологическим режимом в значительной степени упрощается.

Отсутствие нарастания кислотности. Этот дефект квашения может быть вызван низким качеством муки, когда мука обладает малой диастатической силой, что ограничивает возможность образования сбраживаемых сахаров. При квашении на мелассе этот факт может произойти также из-за недостаточного содержания свободных сахаров. Поэтому при квашении на муке целесообразно анализировать ее диастатическую силу и применять муку со значительным количеством углеводов. Следует также учесть, что нередко применяемые отруби не создают достаточного кислотонакопления, вследствие бедности их крахмалом.

При употреблении мелассы совершенно необходимо все поступающие на производство партии этого материала анализировать на содержание сахаров, для чего нужно пользоваться несложным методом анализа по Бертрану (с фелинговым раствором).

Другая причина отсутствия кислотонакопления — это вялость введенной молочнокислой культуры или подавление ее какими-либо посторонними формами.

Как известно, возникновение молочнокислого брожения в квасильных чанах происходит непосредственно за счет действия молочнокислых бактерий, находящихся на растительных материалах, в частности на муке. Поэтому при приготовлении квасов (в особенности впервые) необходимо тщательно следить за чистотой оборудования и не допускать употребления для квашения отмочных или обезжиривающих барабанов и баркасов, а также тщательно соблюдать температурный режим, следить за доброкачественностью муки, ни в коем случае не допуская употребления муки лежалой, подмоченной и в особенности плесневелой и затхлой.

При систематическом проведении квашения, когда оборудование постоянно используется для выполнения данной операции, создаются более стабильные условия для развития преимущественно молочнокислой микрофлоры. Поэтому

в данных условиях следует производить периодическую дезинфекцию оборудования только в случаях каких-либо существенных отклонений от нормального режима сбраживания. Понятно, при приготовлении квасильных растворов целесообразно введение старых квасов в качестве закваски. В этом отношении весьма желательно оснащение фабричных лабораторий элементарным оборудованием для гистологического и микробиологического контроля.

Следует иметь в виду, что недостаточная кислотность ванны, кроме возможных отклонений в развитии микрофлоры, повлечет за собой недопикелеванность шкурок и повысит смягчающее действие ванны, а, следовательно, и ослабление волосяного покрова. Поэтому при подобном отклонении в ходе накопления кислотности необходимо особо внимательно следить за состоянием шкурок в ванне; при достижении достаточной разрыхленности шкурок или же при возникновении резких изменений в свойствах ванны (появление гнилостных процессов, неприятного запаха и т. д.) надо переводить ее в пикель добавлением серной кислоты до содержания 8—10 г/л или в дубление.

Снижение кислотности. Снижение кислотности в конце нормально протекающего процесса квашения обычно происходит за счет развития диких пленчатых дрожжей, отличающихся способностью усваивать молочную кислоту. Поскольку эти культуры являются аэробами и развиваются только на поверхности ванны, целесообразно производить систематическое ее перемешивание, препятствующее росту поверхностной пленки.

Боле опасно снижение кислотности вначале квашения, которое может произойти вследствие развития каких-либо паразитических культур, подавляющих молочнокислую микрофлору. В этом случае необходимо внимательное наблюдение за ходом обработки и по возможности скорое переведение ванны в пикель добавлением минеральной кислоты.

Снижение кислотности может наблюдаться при употреблении низкокачественной муки, а также при несоблюдении температурного режима, например, в зимние месяцы за счет быстрого остывания ванны. Эти обстоятельства вызывают ослабление жизнедеятельности молочнокислой флоры. В результате при отсутствии насыщения кислотой загруженных шкурок происходит выделение ими остатков кислоты из ванны, что и вызывает снижение общей кислотности. В таких случаях целесообразно подкрепить ванну доброкачественной мукой (еще лучше мелассой) или прогреть часть квасильного раствора, в особенности мучного отстоя, в отдельной посуде

до 60—65° для некоторого осахаривания крахмала. Кроме того, необходимо обязательное соблюдение температурного режима.

Отсутствие должной промягченности. Достижение необходимой промягченности шкурок обуславливается достаточно высокой ферментативной активностью применяемого для мягчения материала и скоростью накопления кислотности в ванне.

Это требует обязательного контроля качества ферментативного материала по методике, разработанной в ЦНИЛ ГМП Сладковской (44).

Правда, для интересующих нас мягчителей в настоящее время еще не установлены кондиции качества, но при систематическом проведении контроля на производстве их нетрудно разработать самостоятельно.

Быстрое накопление кислоты в квасильной ванне тормозит мягчащее действие. Поэтому более целесообразно не допускать при приготовлении ванны перекисания квасов сверх установленной нормы. Возможно также производить загрузку шкур в ванну при начальном уменьшенном содержании муки, добавляя ее спустя некоторое время после загрузки. Существенным фактором недостаточной промягченности является также снижение температуры квасильной ванны.

Быстрое протекание процесса мягчения. В данном случае основная опасность заключается в возможном ослаблении связи волоса и дермы до достижения необходимой кислотности, а следовательно, пропикелеванности шкур. Очевидно, при этом единственно правильным способом устранения дефекта будет торможение мягчения и перевод системы в пикель добавлением серной кислоты.

10. ОБРАБОТКА ДЕФЕКТНОГО СЫРЬЯ

Квашение дефектного сырья связано с некоторыми опасностями. Квашение — весьма резкий процесс, который может в значительной мере усугубить пороки сырья. В первую очередь это касается переработки шкур с ослабленным волосом, так называемых текловолосых. Поэтому дефектные шкуры, обнаруженные после отмоки и мездрения, следует отсортировать от партии, не допуская на квашение. Их обычно сначала обрабатывают в сернокислом или лучше уксусно-кислом пикеле, содержащем 8—10 г/л и 50 г/л поваренной соли, для закрепления волоса, затем присоединяют к основной партии шкур за 24 часа до вытрузки их из квашения.

Понятно, поскольку квашение весьма энергично разрыхляет кожную ткань, на эту обработку не следует направлять шкуры с ослабленной в сырье дермой, например, пораженные в значительной мере сырьевыми вредителями — кожедом, точильщиком и др.

Более опасно попадание в квасильную ванну шкур со скрытыми дефектами, как например, бактериального сырья. Поэтому при подозрении о возможности наличия его на производстве необходимо особенно тщательно следить за приготовлением квасильной ванны. Загрузку шкур надо производить в квасы со стабилизовавшейся молочнокислой флорой и интенсивно нарастающей кислотностью. Это должно служить известной гарантией от возможного развития посторонних культур, вносимых со шкурами. Обработку методом мягчения целесообразно производить в присутствии антисептика, например, хлористого цинка.

Понятно, что в этих случаях процесс отмоки следует вести также в возможно более антисептических условиях, добавляя в ванну хлористый цинк (1—2 г/л), предварительно растворенный в отдельной посуде с добавлением минимального количества уксусной кислоты.

11. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ КВАШЕНИЯ

Полный производственный контроль квашения весьма сложен. Обычно в практике производства ограничиваются самым элементарным химическим контролем, переключая всю тяжесть проведения операции на мастера. Для этого мастер должен иметь достаточный опыт и интуицию в оценке проквашенности шкурок и корректирования процесса «на ходу» при выявлении каких-либо отклонений от нормы.

Готовность шкурок после квашения определяется по внешним признакам: некоторой суховатости и «тряпичности» в отличие от скользких и упругих отмоченных шкурок. Цвет мездряной стороны дермы становится более светлым; при складывании и нажиме на кожной ткани появляется белая полоска (сушинка); резко возрастают пластические свойства шкурки — способность перетягиваться в различных направлениях с резким изменением внешней конфигурации.

Волосной покров в конце квашения обычно начинает несколько ослабевать, в первую очередь на пахах. Ослабление, при котором необходимо производить выгрузку, определяют легким удалением эпидермиса и волосного покрова при трении пальцами со слабым нажимом на шкурку.

Применить какие-либо точные количественные методы контроля, заменяющие органолептические способы оценки проквашенности в настоящее время не представляется возможным. Однако, все же при более широком охвате аналитическим контролем исходных материалов и самого процесса квашения производство будет более гарантировано от всяких неожиданностей, чем в настоящее время.

Систематический контроль исходных материалов надо было бы проводить в отношении следующих показателей: 1) диастатической силы муки, характеризующей ее способность к самоосахариванию; 2) кислотности муки — показателя, варьирующего по наблюдениям автора от + 4,4 до + 21¹, что подчеркивает его существенное значение при оценке направления микробиологических процессов; 3) протеолитической силы муки.

Контроль второго и третьего показателя относится также и к солодовым росткам.

При употреблении сахаров, например мелассы, необходимо производить контроль содержания сахара.

В отношении процесса квашения к проводимому в настоящее время контролю температуры и содержания кислоты и поваренной соли следует добавить контроль микрофлоры квасов и оценку микроскопической структуры проквашенных шкурок (изменения волосяных луковиц и разрыхления коллагеновых волокон).

Мы приводим здесь методы контроля, еще не опубликованные в широкой печати, не касаясь общепринятых методов, применяемых в меховой промышленности или изложенных в общих руководствах².

Определение протеолитической активности растительных материалов

Растворы. 1. Вытяжка из мягчильного материала. 25 г материала помещают в мерную колбу объемом 250 мл, заполняют на три четверти дистиллированной водой и экстрагируют на водяной бане при 40°, в течение 1 часа. По охлаждении жидкость в колбе доводят до метки и фильтруют через воронку Бюхнера.

2. Раствор желатинны (5%-ный). 5 г пищевой желатинны, нарезанной кусочками, помещают в мерную колбу

¹ Кислотность определена по Митчелло применительно к овсяной муке.

² См. справочные руководства по контролю мехового и кожевенного производства, а также книги Писарева (5), Кизеля (18) и т. д.

³ Метод разработан в ЦНИЛ ГМП Сладковской (44).

объемом 100 мл и заливают в нее 50 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Спустя 0,5 часа колбу нагревают на водяной бане до растворения желатины и по охлаждению доводят объем до метки.

Для проведения анализа 20 мл вытяжки при температуре 40° смешивают с 20 мл раствора желатины при той же температуре. 10 мл смеси немедленно помещают в вискозиметр Оствальда, погруженный в водяной термостат, например, в стакан с водой, нагретой точно до 40°, и без задержки производят измерение вязкости, исчисляя посредством секундомера время истечения раствора между метками прибора.

Смесь равных объемов вытяжки и желатины выдерживают в термостате точно при 40° в течение 2 час., после чего производят вторичное измерение вязкости.

Разность между величинами начальной и конечной вязкостью, умноженная на сто и деленная на величину начальной вязкости, показывает разжижение желатины за 2 часа, (измеряется в %).

При определении протеолитической активности квасильной ванны вместо вытяжки из растительного материала берут профильтрованные квасы в указанных выше количествах.

Определение проквашенности шкурок

Кусочек кожи размером 1 × 1 см фиксируют 4%-ным формалином с добавлением поваренной соли в продолжение до 1 суток. Далее следует промывка в водопроводной воде с солью при многократной смене воды (4 часа), после чего образец прополаскивают дистиллированной водой и переносят на замораживающий микротом.

Срезы толщиной 30—45 μ помещают в дистиллированную воду с солью. Затем окрашивают гематоксилином (насыщенным раствором) и эозином.

Крашение гематоксилином производится в течение 10—20 мин., после чего срезы снова переносят в воду с солью, несколько раз сменяя раствор. Ядра клеток прокрашиваются настолько резко в темносиний цвет, что их приходится дифференцировать 0,1%-ным раствором соляной кислоты в 70°-ном спирте. Степень дифференцирования контролируют под микроскопом. Затем срезы опять промывают в воде с солью и докрашивают плазменной краской (1%-м спиртовым раствором эозина) в течение 0,5—2 мин. Контроль проквашенности производится под микроскопом.

¹ Разработан в ЦНИЛ ГМП Зубиным (сб. Трудов ЦНИЛ ГМП, № 3—4 1939).

После окраски срезы промывают 70-градусным спиртом и проводят последовательно через спирт—96° и абсолютный, затем через карбол-ксилол и ксилол. Из ксилола срезы переносят на предметное стекло, осушают фильтровальной бумагой, наносят на них каплю канадского бальзама и покрывают покровным стеклом.

Контроль производят при среднем и сильном увеличении микроскопа. При этом определяют разрыхленность коллагенового комплекса и сохранность эпидермиса, волосяных луковиц и сумок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wood, Das Entkälken und Beizen der Fälle und Häute (1914).
2. Зубин, Бюллетень ЦНИЛ ГМП № 3, 5, 1938, № 3—4, 1939.
3. Чернов, Курс технологии кожи, т. I. Гизлегпром, 1937.
4. Стефанович и Аведжан, Бюллетень ЦНИЛ ГМП № 5, 1938.
5. Писарев, Химический анализ муки, ОГИЗ, 1934.
6. Варакин, Зерно и продукты его переработки, Госторгиздат, 1931.
7. Леберле, Технология пивоварения, Пищепромиздат, 1937.
8. Lintner, Brauerei und Mälzkalender, 1889.
9. Chrzaszcz, W. S. Brauerei, 30, 538, 1913. Bioch. Ztschr., 271. 1917, 150, 60, 1924.
10. Омелянский, Основы микробиологии, Госмедиздат.
11. Смирн и Обольд, Промышленная микробиология, Снабтехиздат, 1938.
12. Мантейфель и Дратвина, Микробиология, т. VI, в. 3, 1937; Отчеты ЦНИЛ бродильной промышленности НКЛП, 1935—1937.
13. Ковровцева, Микробиология, т. VII, в. 7, 1939.
14. Дратвина и Шевелкина, Микробиологическое изучение начальных стадий приготовления квасов, Отчет ЦНИЛ бродильной промышленности, 1938.
15. Кизель, Руководство по биохимии растений, Биомедгиз, 1934.
16. Михаелис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, ГХТИ, 1932.
17. Вюрмзер, Биологическое окисление и восстановление, 1935.
18. Некрасов, Успехи биологической химии, в. 10, 1932.
19. Aubel Aubertin, Comp. rend. Soc. Biol., 97, 1729, 1927. Aubel, Jenevois Ann. physet. physiol. Biol.; 5, 1, 1929.
20. Некрасов, О неравновесном окислительно-восстановительном потенциале, Микробиология, т. VI, 13, 7, 1937.
21. Стефанович, Биохимия, т. I, в. 6, 1936.
22. Küntzel u. Philips, Collegium, 756, 213, 1933.
23. Oppenheimer u. Kühn, Die Fermente.
24. Бах, Ферменты, Издательство Академии наук, 1940.
25. Nord u. Weidehagen, Ergebnisse der Enzymforschung.
26. Rona, Prakt. der physiol. Chemie. b. I, 1931 г.
27. Агон и Клемпин, Bioch. Ztschr., 9, 163, 1908.
28. Wlagoweshenski, Bioch. Journ., 294, 1935; Bioch. Ztschr., 273, 1934.
29. Козьмина и Резниченко, Биохимия, т. II, 630, 1937; т. IV, 1937; т. IV, 434, 1939.

30. Розин. Биохимия, т. III, 69, 1938.
 31. Кизель и Горюнова, Биохимия, т. II, в. 6, 1937.
 32. Козьмина, Резниченко, Старосельский, Биохимия, т. VI, в. 1, 1941.
 33. Стефанович, Биохимия, т. III, в. 6, 1938. Стефанович и Барышникова, Ферменты овса и их роль в процессе квашения, 1936. Отчет ЦНИЛ ГМП.
 34. Прокошев и Бабичев, Труды по прикладной ботанике, серия 14, 1936.
 35. Проскуряков и др., Биохимия, т. VI, в. 3, 1941.
 36. Стахеева-Каверзнева и Олейникова, Биохимия, т. I, в. 3, 1936.
 37. Журавлев и Тарасов, Бюллетень ЦНИЛ ГМП № 1—2, 1940. Те же, Применение гидросульфита при обработке пресносухого и сухосоленого сырья, Отчет ЦНИЛ ГМП, 1940.
 38. Bergs i, Kurzes, Lehrbuch der Enzymologie, 1939.
 39. Merrill, ALCA 22, 230, 1927; Collegium, 458, 1927.
 40. Зубин, Изучение действия гидросульфита при квашении, Отчет ЦНИЛ ГМП, 1940.
 41. Bergmann, Lisizin, Schuk, „Collegium,“ 132, 731, 1937.
 42. Соколов Известия Академии наук, серия химическая, № 6, 1937; Физикохимия коллагена и его производных, Гизлегпром, 1937.
 43. Стясны, Кожевенная химия, Гизлегпром, 1934.
 44. Сладковская, Сборник трудов ЦНИЛ ГМП, № 3, 1940. Исследования автора, выполненные в ЦНИЛ ГМП совместно с Милушиной, Барышниковой и др и изложенные в статьях и отчетах.
 45. Изучение процесса квашения, 1935 и 1936. Сб. трудов ЦНИЛ ГМП № 1, Гизлегпром, 1937.
 46. Рационализация процесса квашения каракуля и смушки, 1937.
 47. Повышение мягчащего действия солодовых ростков 1939.
 48. Изыскание новых методов обработки пресносухого и сухосоленого сырья, 1940.
 49. Мягчение меховых шкурок плесневыми культурами, 1940.
 50. Окислительно-восстановительный потенциал и его значение в меховом производстве, 1936.
-

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение	1
1. Особенности микроструктуры проквашенных шкур	3
2. Методы приготовления нормальной квасильной ванны	7
3. Основные данные по химии зерна и муки	—
4. Микробиологические процессы в квасильной ванне	21
5. Свойства квасильной ванны	27
6. Воздействие квасильной ванны на меховую шкуру	37
7. Методы окуночного квашения	49
8. Квашение намазным методом	62
9. Дефекты квашения и методы контроля	63
10. Обработка дефектного сырья	66
11. Производственный контроль квашения	67

Отв. редактор *Е. В. Разумовская* Техн. редактор *И. А. Стрелецкий*

Сдано в набор 27/XII 1944 г. Подп. в печать 9/VII 1945 г. Л 100820.

Печ. л. 4¹/₂. Бумага 84 × 108¹/₃₂ Зн. в 1 печ. л. 42,48 тыс. У. а. л. 4,2

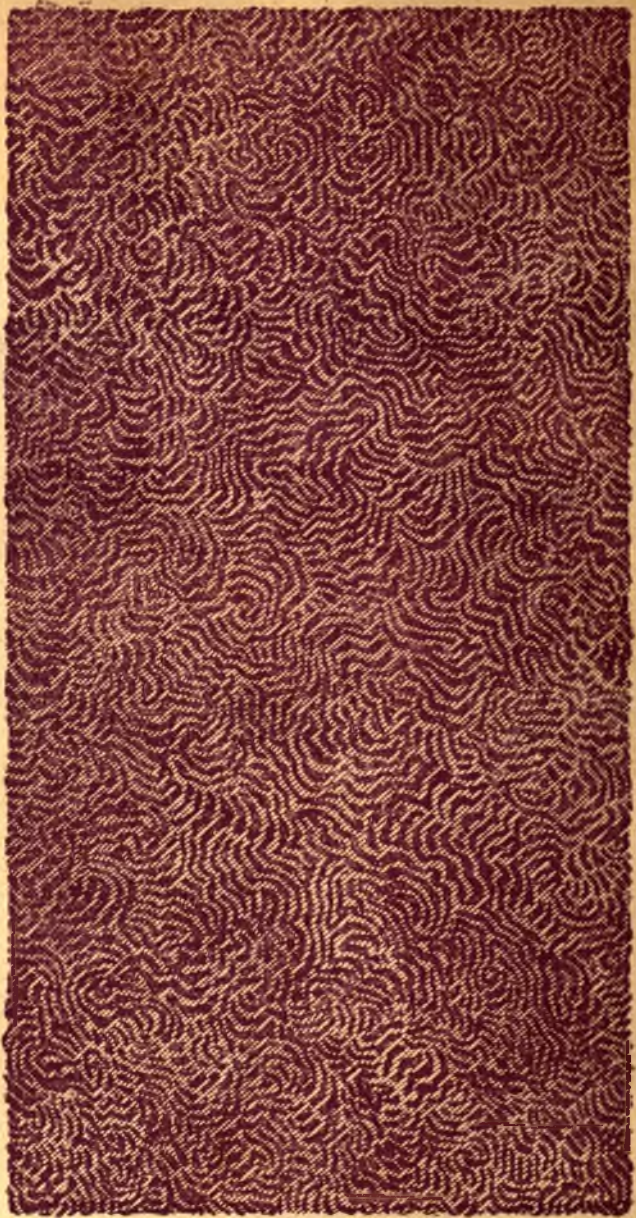
Заказ № 8953.

Цена 4 руб.

Тир. 4000 экз.

Центральная типография НКО СССР имени К. Е. Ворошилова

Цена 4 руб.



Гизлегпром * Москва. Кузнецкий Мост - 22