



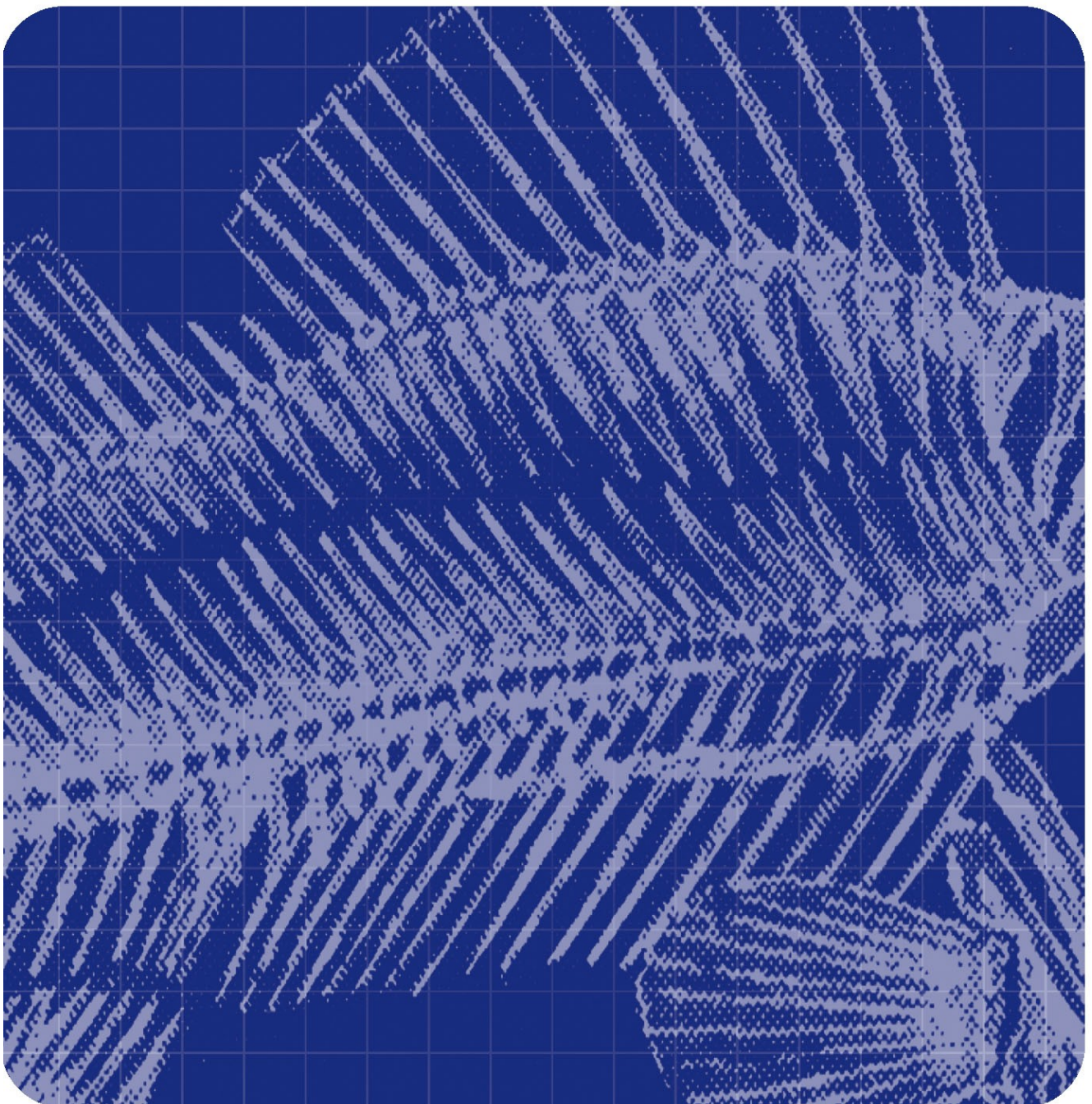
Fiskeriforskning

RAPPORT 1/2001 • Utgitt januar 2001

Gelatin fra selskinn

Framstilling og karakterisering

Jan Arne Arnesen og Asbjørn Gildberg





Norut Gruppen er et konsern for anvendt forskning og utvikling og består av morselskap og seks datterselskaper. Konsernet ble etablert i 1992 – fundamentert på daværende FORUTs fire avdelinger og Fiskeriforskning.

Konsernet består i dag av følgende selskaper:

Fiskeriforskning, Tromsø

Norut IT, Tromsø

Norut Samfunnsforskning, Tromsø

Norut Medisin og Helse, Tromsø

Norut Teknologi, Narvik

Norut NIBR Finnmark, Alta

Konsernet har til sammen vel 240 ansatte.



Fiskeriforskning (Norsk institutt for fiskeri- og havbruksforskning AS) utfører forskning og utvikling for fiskeri- og havbruksnæringen.

Gjennom strategisk næringsrettet forskning og utviklingsarbeid, i samarbeid med næringsaktører og det offentlige, skal Fiskeriforsknings arbeid bidra til utvikling av

- etterspurt sjømat
- aktuelle oppdrettsarter
- bioteknologiske produkter
- teknologiske løsninger
- konkurransedyktige foretak

Fiskeriforskning har ca. 170 ansatte fordelt på Tromsø (120) og Bergen (50).

Fiskeriforskning har velutstyrte laboratorier og forsøksanlegg i Tromsø og Bergen. Norconserv i Stavanger med 30 ansatte er et datterselskap av

Fiskeriforskning.

Hovedkontor Tromsø:

Muninbakken 9-13

Postboks 6122

N-9291 Tromsø

Telefon: 77 62 90 00

Telefaks: 77 62 91 00

E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:

Kjerreidviken 16

N-5141 Fyllingsdalen

Telefon: 55 50 12 00

Telefaks: 55 50 12 99

E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no

RAPPORT

Tilgjengelighet:

Åpen

Rapportnr:

1/2001

ISBN-nr:

82-7251-464-8

Tittel:

Gelatin fra selskinn – framstilling og karakterisering

Dato:

22.01.2001

Antall sider og bilag:

9

Forfatter(e):

Jan Arne Arnesen og Asbjørn Gildberg

Forskningssjef:

Egil Olsen

Senter:

Marin Bioteknologi

Prosjektnr.:

2070

Oppdragsgiver:

Fiskeridepartementet

Oppdragsgivers ref.:

3 stikkord:

gelatin, selskinn, egenskaper

Sammendrag:

Målsetningen med dette arbeidet var å framskaffe kunnskap om gelatin fra selskinn. Det ble utført forsøk i laboratorieskala for å finne gunstige betingelser for forbehandling av skinn og gelatinekstraksjon før et større forsøk i pilotskala ble gjennomført. Det ble utført kjemisk og teknisk karakterisering av gelatin ekstrahert ved 60 og 75°C, og det ble gjort sammenligninger med gelatin fra torskeskinn og standard pattedyrgelatin.

Resultatene viser at gelatin fra selskinn (voksen grønlandssel) har kjemiske og tekniske egenskaper som er svært like egenskapene til standard pattedyrgelatin, mens egenskapene avviker sterkt fra de vi finner hos gelatin fra torskeskinn. Mens smeltepunktet for gel laget av torskeskinngelatin er bare 10°C, smelter gel laget av selskinngelatin først ved ca 26°C. Det er derfor grunn til å anta at selskinngelatin kan være et substitutt for standard pattedyrgelatin på bulkmarkedet, men kan neppe gi grunnlag for framstilling av høypris spesialprodukter for fototeknisk anvendelse, slik som f.eks gelatin fra torskeskinn. Våre resultater viser at det kan utvinnes ca 0.7 kg tørt gelatin fra et grønlandsselskinn av normal størrelse.

INNHold

| | | |
|---|--|---|
| 1 | INNLEDNING..... | 1 |
| 2 | MATERIALER OG METODER..... | 2 |
| | 2.1 Råstoff og innledende forsøk | 2 |
| | 2.2 Pilotskalaforsøk | 2 |
| | 2.3 Ekstraksjonsprosedyre..... | 2 |
| 3 | RESULTATER | 4 |
| 4 | DISKUSJON..... | 7 |
| 5 | REFERANSER..... | 7 |

1 INNLEDNING

Det tradisjonelle markedet for tilvirking av pels fra selskinn er for tiden dårlig. Dersom kommersiell selfangst skal iverksettes, er det nødvendig at alle deler av dyret, også skinnet, forsøkes anvendt til kommersielle produkter. Hovedkomponentene i selskinn er spekket, pelsen (håret) og selve huden. Spekket er et eget produkt som ikke diskuteres her. Huden består hovedsakelig av bindevevsproteiner, og kollagen er hovedkomponenten i selskinn, på samme måte som i skinn fra andre varmblodige dyr og i skinn fra fisk. Kollagenet kan ekstraheres med varmt vann under sure betingelser og blir ved denne prosessen denaturert og omformet til gelatin. Gelatin fra pattedyr er et stort handelsprodukt som har mange anvendelser, og den viktigste av disse er som gelingsmiddel i matvarer. Standardgelatin er et bulkprodukt som omsettes til forholdsvis lave priser. Det finnes imidlertid spesielle kvaliteter av gelatin som har teknisk anvendelse blant annet til belegg på fotopapir. Slike gelatinprodukter kan oppnå vesentlig høyere priser enn standard bulkprodukter. Det er vist at fiskeskinngelatin kan brukes til slike formål, og hovedårsaken til det er at dette gelatinet har lavtemperaturegenskaper, som for eksempel at det danner gel med lavere smeltepunkt enn gelatin fra pattedyr.

Årsakene til at gelatin fra varmblodige dyr og fisk har forskjellige egenskaper, er at kollagenene har forskjellig aminosyresammensetning og forskjellige kryssbindingsstrukturer. Én av de viktigste indikatorene på lavtemperaturegenskaper er et lavt innhold av aminosyren hydroksyprolin. Mens pattedyrgelatin inneholder ca 11%(w/w) av denne aminosyren, er innholdet i gelatin fra torskeskinn bare ca 6% (Norland, 1990; Gudmundsson & Hafsteinsson, 1997).

Lite er kjent når det gjelder gelatin fra sel. SSF har utført noen forsøk på oppdrag for Riebergruppen i Bergen, men resultatene fra disse forsøkene er ikke offentliggjort. Ettersom selen er et varmblodig dyr, er det rimelig å tro at den har et bindevev som ligner på det som finnes i andre varmblodige dyr, men ettersom skinnet normalt eksponeres for lave temperaturer i arktiske farvann, kunne det tenkes at bindevevet til en viss grad hadde lavtemperaturegenskaper.

Målsetningen med dette delprosjektet var å etablere betingelser for ekstraksjon av gelatin fra selskinn, bestemme gelatinutbytte og undersøke kjemiske og tekniske egenskaper som aminosyresammensetning, molekylvektfordeling, smeltepunkt og viskositet.

Skinn fra grønnlandssel ble valgt som råstoff ettersom denne selarten trolig vil ha størst potensiale som fangstobjekt i våre farvann.

2 MATERIALER OG METODER

2.1 Råstoff og innledende forsøk

Fire ferske grovspekkede skinn fra grønlandssel ble levert av Senja Maritime KompetanseA/S (7. juni 2000), frosset og lagret i plastsekker ved ca $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ca 5 måneder før bruk. Innledningsvis ble det utført laboratorieforsøk i liten skala for å finne fram til gode betingelser for gelatineekstraksjon. Dette ble gjort på basis av etablerte prosedyrer for ekstraksjon av pattedyrgelatin, og de erfaringer vi har gjort i tidligere prosjekter der vi har framstilt gelatin fra torskeskinn. Prosjektets rammer ga ikke rom for å utføre et fullstendig optimaliseringsforsøk. Med utgangspunkt i resultater fra laboratorieforsøkene ble det satt opp ett forsøk i pilotskala med ca 20 kg råstoff.

2.2 Pilotskalaforsøk

Fire selkinn ble tint over natta i to stamper med vann. Skinnene ble så tatt ut og vasket i lunkent såpevann ("Zalo"). Etter god skylling i lunkent vann ble skinnene pakket i plastsekker og inkubert ved $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 48 timer. Skinnene ble spilt ut på en huntonittplate, og fett og hår ble fjernet med en hjemmelaget metallskrape (med ca 13 cm brei egg). Metoden for pelsfjerning ble anbefalt av Granberg garveri Ølensvåg. Den er basert på at det oppstår en delvis forråtnelse av hårfestet når skinnet lagres varmt og fuktig. Tre skinn (areal ca 0.6 m^2 per skinn) ble skrapet fri for pels. Skinnene ble så delt opp i mindre biter (ca $20 \times 20\text{ cm}$) og overført til en tank (200 l) med røreverk. Bare en liten del av det fjerde skinnet ble tatt med fordi pelsen satt så godt på dette skinnet at den vanskelig lot seg fjerne med den metoden vi valgte å bruke. Totalt var våtvekten på skinnet som ble overført til tanken 18.5 kg. Dette tilsvarer ca 3 hele skinn ettersom noen skinnbiter, tilsvarende omtrent så mye som det som ble tatt med av det fjerde skinnet, ble tatt ut til analyse av kjemisk sammensetning.

Det er i litteraturen beskrevet en rekke kjemiske metoder for fjerning av hår fra huder, men de fleste av disse medfører bruk av til dels aggressive kjemikalier som kalk, arsenforbindelser og svovelpreparater.

2.3 Ekstraksjonsprosedyre

Skinnbiteene ble vasket med 100 l kaldt vann i 30 minutter og behandlet med svak svovelsyre (650 g i 100 l vann) i 20 timer (hele tiden med skånsom røring). Temperaturen var $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ etter endt syrebehandling. Skinnbitene ble så vasket 3 ganger med 100 l vann. Gelatineekstraksjonen skjedde ved at 40 liter vann ble tilsatt og varmet opp til $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; - én times oppvarming + 6 timers ekstraksjon. Ekstraktet ble tappet av og grovfiltrert gjennom en nylonduk ($250\text{ }\mu\text{m}$). Ekstraktet ble filtrert ytterligere ved pumping gjennom to patronfilter (Millipore Polygard-CR 10 og $3\text{ }\mu\text{m}$) koblet i serie. Det filtrerte ekstraktet ble avsaltet ved hjelp av ionebyttere (kationebytter: Purolite C 100 S, anionbytter: Purolite A 103 S). Ekstraktet ble konsentrert i en APV vakuuminndamper ved $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konsentratet ble fordelt på plast serveringsbrett (0.5 l per brett) og tørket i tørkeskap ved $43\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Andre gelatineekstraksjon av det som var igjen av skinnbitene ble utført ved 75 °C. Denne ekstraksjonen ble utført i lab skala med en liten del av materialet. Her ble ikke alt ekstrakt filtrert og rensset. Det ble kun framstilt tilstrekkelig prøvemengder til at analyser og utbytteberegninger kunne utføres.

Hydroksyprolin ble analysert som beskrevet av Leach (1960). Tørrstoff ble bestemt etter tørking ved 105°C, protein ved Kjeldahl-metoden og fett ved Soxhlet-ekstraksjon.

Molekylvektfordeling ble bestemt ved gelfiltrering på en TSK-Gel G4000 SWxl kolonne. Viskositet ble målt med Brookefield viskosimeter ved 60 °C og 6.67 % gelatin.

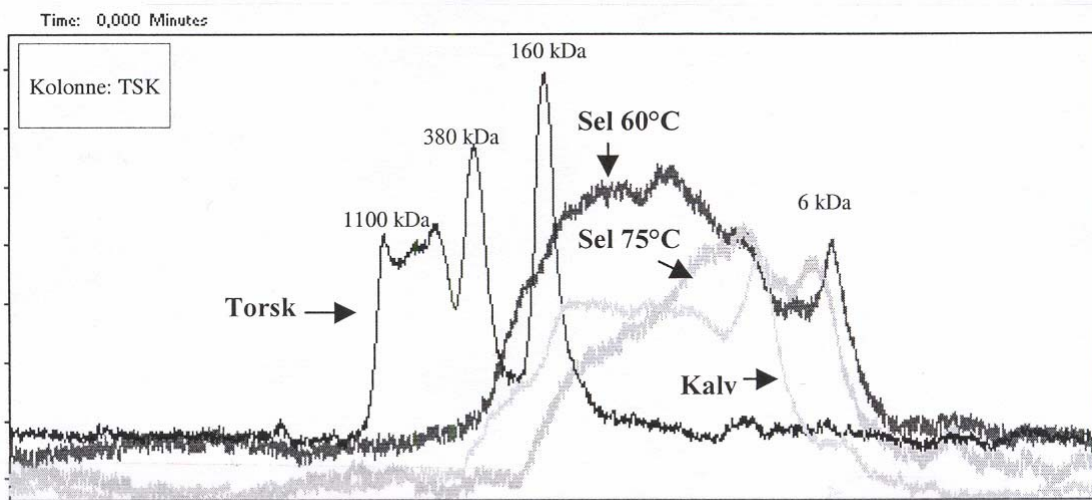
3 RESULTATER

Ekstrakt etter filtrering veide 59.4 kg og hadde pH 2.71. Etter ionebytte var pH steget til 7.3.

Ekstraktet (59 liter) ble konsentrert til ca 6 liter ved inndampingen. Etter tørking var det 1.4 kg gelatin (93.4% tørrstoff) som tilsvarer et utbytte på 7.6 % av våtvekt til rensede huder. Noe stoff tapes ved ionebytting og ved tømning av konsentrat fra inndamper. Dette tapet er forholdsvis stort ved framstilling av små mengder slik som her. Ved kommersiell produksjon i større skala, vil det trolig være mulig å oppnå ca 9% utbytte i dette trinnet.

Andre ekstraksjon ville ha gitt 0.6 kg gelatin hvis alt materiale hadde blitt ekstrahert og tørket. Totalt ville dermed utbyttet fra 18.5 kg rensede huder blitt 2.0 kg gelatin ved to trinn ekstraksjon, noe som tilsvarer et vektutbytte på 10.8 %. Det er kanskje mulig å ta ut mer gelatin med å gjøre flere ekstraksjoner med høyere temperatur. Prosessen er så langt ikke optimalisert med hensyn på temperaturintervaller og utbytte. Ved kommersiell produksjon av gelatin utføres ekstraksjon over flere trinn med gradvis varmere vann. Til slutt brukes temperaturer nært kokepunktet. Gelatin som ekstraheres ved høye temperaturer er mindre viskøst og har dårligere geldannende egenskaper enn det som blir ekstrahert ved lave temperaturer. Forandring av egenskapene skyldes hovedsakelig forskjellig kjedelengde. Gelatin ekstrahert ved høye temperaturer har kortere kjedelengde fordi det har vært utsatt for større grad av hydrolyse enn det som ekstraheres ved lave temperaturer.

Molekylvektfordelingen viser at gelatinet som ekstraheres ved 60 °C har lengre kjedelengde enn det som ekstraheres ved 75 °C (fig 1). Selskinngelatinet har i gjennomsnitt klart lavere molekylvekt enn gelatin fra torskeskinn framstilt på lignende måte og molekylvektfordelingen er ganske lik den en finner i standard pattedyrgelatin (trolig fra kalveskinn).



Figur 1. Molekylvektfordeling for gelatin fra selskinn ekstrahert ved 60 og 75 °C, torskeskinn og kalveskinn. Molekylvekten (kDa) for noen topper er angitt i figuren.

Tabell 1. Kjemisk sammensetning (% w/w), hydroksyprolininnhold (% w/w) og viskositet (mPas) i selskinn og gelatin fra selskinn.

| Prøve | Tørrestoff | Protein (av tørrestoff) | Fett (av tørrestoff) | Hydroksy-Prolin (av tørrestoff) | Viskositet i 6,67% oppløsn. |
|-----------------|------------|----------------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Renset selskinn | 33.9 | 83.2* | 6.4 | 11.3 | ikke målbar |
| Gelatin 60 °C | | | | 10.1 | 28 |
| Gelatin 75 °C | | | | 10.8 | 27 |

*Det er her antatt at hovedmengden av proteinet er kollagen. Ved beregning av proteinmengde er derfor faktoren 5.55 brukt i stedet for 6.25 som normalt brukes ved beregning av Kjeldahl-protein. Grunnen til at det benyttes lavere beregningsfaktor er at kollagen (pga. høyt glysin-innhold) har et høyere nitrogeninnhold enn de fleste andre proteiner.

Tabell 1 viser at rensed selskinn inneholder over 80% protein og at skinn og gelatin fra selskinn har et hydroksyprolininnhold som ligner det som finnes i standard pattedyrgelatin (ca 11%).

Tabell 2 viser aminosyresammensetning i gelatin fra selskinn ekstrahert ved 60°C sammenlignet med aminosyresammensetning i gelatin fra torske- og kalveskinn. Gelatin fra selskinn har et hydroksyprolininnhold som ligner mer på gelatin fra kalveskinn enn gelatin fra torskeskinn.

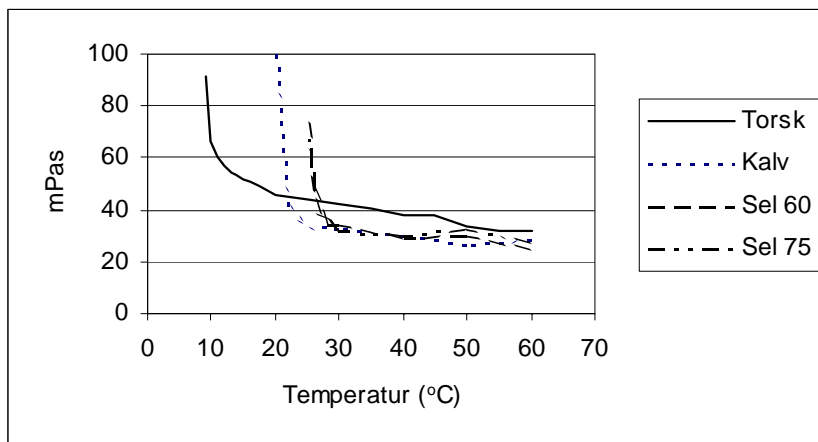
Tabell 2. Aminosyresammensetning i gelatinhydrolysater angitt i vektprosent.

| Aminosyre | Torskeskinn* | Gelatin fra Selskinn | Kalveskinn* |
|----------------|--------------|-------------------------|-------------|
| Asparaginsyre | 6,4 | 1,4 | 5,5 |
| Glutaminsyre | 10,2 | 4,6 | 9,7 |
| Serin | 6,7 | 3,8 | 3,5 |
| Glysin | 23,9 | 25,1 | 22,0 |
| Histidin | 1,1 | 0,9 | 0,7 |
| Arginin | 8,2 | 9,0 | 8,0 |
| Threonin | 2,7 | 2,5 | 2,0 |
| Alanin | 8,8 | 9,2 | 9,1 |
| Hydroksyprolin | 6,4 | 10,1** | 11,3 |
| Prolin | 10,8 | 17,8 | 14,5 |
| Tyrosin | 0,6 | 0,9 | 0,4 |
| Valin | 2,1 | 3,0 | 2,1 |
| Methionin | 1,8 | 1,1 | 0,6 |
| Isoleucin | 1,3 | 1,4 | 1,1 |
| Leucin | 2,8 | 3,5 | 3,0 |
| Fenylalanin | 2,0 | 2,5 | 2,0 |
| Lysin | 3,4 | 3,0 | 3,6 |
| Hydroksylysin | 0,9 | nd | 1,1 |

*Etter Norland (1990); **Bestemt ved separat kolorimetrisk analyse (Leach, 1960).

Det ble målt svært høyt innhold av prolin i gelatin fra selskinn. Det er grunn til å tro at dette kan være noe misvisende og skyldes metodiske problemer ved aminosyreanalysen.

Figur 2 viser at gel fra selskinngelatin har litt høyere smeltepunkt enn gel av storfe gelatin. Gel av torskeskinngelatin har et langt lavere smeltepunkt enn gel laget av gelatin fra sel eller storfe. Det er også liten eller ingen forskjell mellom selskinngelatin ekstrahert ved 60 og 75 °C. Dersom vi tar utgangspunkt i viskositet ved 60°C og definerer gelingstemperaturen som den temperatur som gir fordoblet viskositet, vil gelatin fra selskinn, standard pattedyrgelatin og gelatin fra torskeskinn ha gelingstemperaturer på henholdsvis 26, 22 og 10°C.



Figur 2. Viskositetsmålinger ved forskjellige temperaturer for løsninger av gelatin ekstrahert fra torskeskinn, selskinn (60 og 75 °C) og kalveskinn.

4 DISKUSJON

Forsøkene viste at det kan framstilles gelatin fra selskinn ved ekstraksjon under sure betingelser. Ved ekstraksjon utført i to trinn ved henholdsvis 60 og 75°C, ble det oppnådd et utbytte som tilsvarer ca 11% av de rensede hudenes våtvekt (etter fjerning av spekk og hår). Et noe høyere utbytte vil kunne oppnås ved produksjon i større skala. Det vil dermed være mulig å utvinne minst 0.7 kg gelatin fra skinnen til én grønnlandssel av normal størrelse.

Våre analyseresultater viser at gelatin fra selskinn ligner gelatin fra storfe. Både gelatin fra selskinn og storfeskinndanner stabil gel ved romtemperatur mens oppløsninger av torskeskinngelatin geler først ved ca 10°C. Selskinngelatinet har også et hydroksyprolininnhold som er ganske likt det som finnes i storfegelatin. Gelfiltreringen viste dessuten at selskinngelatin hadde en molekylvektfordelingen som ligner mer på den vi finner i standard pattedyrgelatin enn i torskeskinngelatin framstilt på lignende måte.

Selv om selskinngelatinet her ikke er karakterisert fullstendig, tyder alt på at dette gelatinet ligner mye på gelatin fra andre pattedyr og trolig ikke har tekniske egenskaper som kan sammenlignes med egenskapene til torskeskinngelatin. Ut fra våre resultater vil vi derfor trekke den konklusjon at gelatin fra selskinn vil kunne være et substitutt for pattedyrgelatin på bulkmarkedet, men vil neppe gi grunnlag for framstilling av spesielle høyprisprodukter for teknologisk anvendelse.

5 REFERANSER

Gudmundsson, M. & Hafsteinsson, H. (1997) Gelatin from cod skins affected by chemical treatments. *J. Food Sci.*, 52, 37-39(47).

Leach, A.A., 1960. Notes on a modification of the Neuman and Logan method for the determination of the hydroxyproline. *Biochem. J.*, 74, 70-73

Norland, R.E. 1990 Fish gelatin. I: *Advances in Fisheries Technology and Biotechnology for Increased Profitability*. M.N. Voigt & J.R. Botta, utg. s. 325-333. Technomic Publ. Comp., Lancaster.



Fiskeriforskning

Hovedkontor Tromsø:

Muninbakken 9-13

Postboks 6122

N-9291 Tromsø

Telefon: 77 62 90 00

Telefaks: 77 62 91 00

E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:

Kjerreidviken 16

N-5141 Fyllingsdalen

Telefon: 55 50 12 00

Telefaks: 55 50 12 99

E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no

ISBN 82-7251-464-8

ISSN 0806-6221