

# О переработке отходов птицеперерабатывающей промышленности

Д-р техн. наук В.Е. КУЦАКОВА, А.С. МОСКВИЧЕВ, Е.В. ЧЕРНЫШЕВА, К.А. ЕЛЫГИНА  
Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий

**To regulation 2000/766/EG the usage of meat and bone meal is prohibited nowadays. An alternative method of multistage hydrolysis of poultry-processing wastes has been considered. The hydrolysis regimes, which include two stages of treatment, i.e. alkaline hydrolysis-prehydrolysis and acid hydrolysis-complete one, are given. In the article the principle advantages of the technology proposed are given and the kinetic equations of hydrolysis are presented.**

Одними из основных поставщиков белка животного происхождения на мировой рынок являются птицеперерабатывающие предприятия. Животный белок – дорогостоящий и дефицитный продукт.

При обработке птицы, предназначеннной для реализации и промышленной переработки, происходит ее потрошение и удаление пера, лап, клювов. Характерной особенностью побочных продуктов является их неоднородность по гистоморфологическому составу. Это обусловлено различиями в их белковом составе, представленном как структурными белками (коллаген, эластин, ретикулин, кератин), так и некоторым количеством белков мышечной ткани (актин, миозин, миоген).

До недавнего времени одним из способов переработки отходов являлось производство кормовой муки. Однако постановлением 2000/766/EG запрещается использовать в качестве корма животным костную, кровяную, рыбную муку, муку из перьев и птичьих отходов. Следовательно, возникает необходимость поиска альтернативной технологии переработки отходов. Такой альтернативой может стать гидролиз.

Наиболее трудногидролизуемым белком отходов птицеперерабатывающей промышленности является кератин, входящий в состав перьев, когтей и клювов. Это обусловлено строением белка и его аминокислотным составом, представленным такими аминокислотами, как цистин, пролин, треонин, серин, лейцин, лизин, аланин, аспаргиновая и глутаминовая кислоты [1]. Присутствие серосодержащих аминокислот затрудняет протекание гидролиза кератина в кислой среде в отличие от гидролиза белков мышечной ткани. Как показывают проведенные нами эксперименты, кератин даже при высоких концентрациях кислоты полностью не гидролизуется. Однако при применении последовательно щелочного и кислотного гидролиза отходов присутствующие в них кератинсодержащие белки также будут прогид-

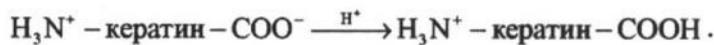
ролизованы. Все остальные белки прогидролизуются априорно.

Механизм гидролиза кератинсодержащих отходов определяется строением и свойствами кератина.

Кератин, как и любой белок, является полиамфолитом – в зависимости от pH среды будет изменяться суммарный заряд белковой молекулы. В водной среде кератин находится в молекулярной форме при изоэлектрической точке, лежащей в кислой области [2, 3]. При этом суммарный заряд макромолекул белка равен нулю, конформация молекулы наиболее плотная и поэтому степень гидратации, а следовательно, способность к набуханию и растворению минимальны.

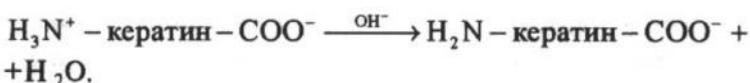
При смещении pH среды из области изоэлектрической точки изменяется состояние белка: из нейтральной формы ( $\text{H}_3\text{N}^+$  – кератин –  $\text{COO}^-$ ) белок переходит в заряженную, аниона или катиона (в зависимости от pH), что отражается на его свойствах.

При нахождении кератина в растворе с  $\text{pH} < 4$  он переходит в форму катиона:



При смещении pH среды от значения pH 4 в меньшую сторону кератин существует в растворе в двух формах – катиона и молекулы. При дальнейшем понижении pH степень ионизации белка продолжает расти до тех пор, пока не достигается полная ионизация всех его основных групп – кератин полностью переходит в состояние катиона.

Подобные изменения происходят и при росте pH. При смещении pH в щелочную сторону при значениях  $\text{pH} > 8,0$  гидроксильные ионы вступают во взаимодействие с кислотными группами белковой молекулы:



В слабощелочной среде белок в растворе находится в виде смеси двух форм – аниона и молекулы.

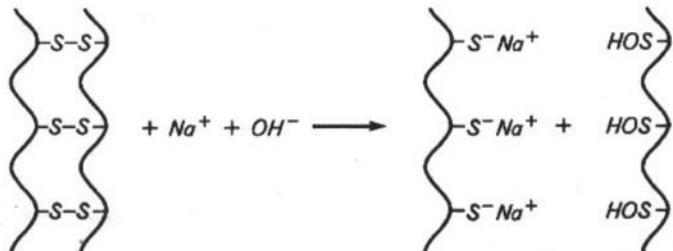


Рис. 1. Схематическое изображение взаимодействий кератина со щелочью при предгидролизе

При дальнейшем увеличении рН среды после ионизации всех кислотных групп белка при  $[pH > pK_a(NH_3^+) + 2]$  белок полностью переходит в форму аниона.

Особенностью процесса набухания кератина является разрушающее действие щелочи на дисульфидную связь. В результате распада образуются сульфеновая кислота и радикал цистеина (в щелочной среде существующий в виде аниона  $S^-$ ) (рис.1). Разрыв S—S-связи приводит к появлению дополнительных ионов в молекуле белка. Ионы  $OH^-$  вступают в нуклеофильную реакцию расщепления дисульфидной связи, а катионы  $Na^+$  — в электростатическое взаимодействие с ионами  $S^-$ . Разрыв дисульфидной связи приводит к постепенному разворачиванию полипептидных цепей белка; полярные группы белка, пептидные связи становятся открытыми и могут притягивать диполи воды, образуя водородные связи. В результате этого в белке появляется избыточное количество ионов, что приводит к увеличению осмотического давления, а следовательно, к росту степени набухания.

С увеличением концентрации щелочи процесс разрыва дисульфидных связей становится более интенсивным, что приводит к увеличению степени набухания белка. Однако при непродолжительной выдержке кератинсодержащего сырья в растворах щелочи увеличение массы сырья незначительно зависит от концентрации раствора. Это связано с тем, что скорость ионизации свободных кислотных групп белка (межмолекулярные взаимодействия) намного выше скорости разрыва дисульфидных связей (внутримолекулярные взаимодействия). Следует также учитывать, что общее количество сульфогидрильных групп в кератине намного ниже количества кислотных групп, переходящих в форму аниона при повышении рН.

Основываясь на особенностях строения и свойствах кератинсодержащего сырья, нами был проведен многоступенчатый гидролиз отходов при определенных режимах, включающий 2 стадии обработки: на 1-м этапе — щелочной предгидролиз, на 2-м — кислотный гидролиз.

Целью проведения щелочного предгидролиза яв-

ляется частичное разрушение дисульфидных связей и набухание сырья. После предварительной обработки кислотный гидролиз протекает более интенсивно, поскольку воздействие щелочи приводит к разрыхлению белковой структуры и молекула кератина будет более доступна для воздействия кислоты. Непродолжительное воздействие щелочью позволит интенсифицировать процесс переработки отходов, сократить время кислотного гидролиза, необходимое для получения кормового продукта. Более мягкий режим кислотного гидролиза позволит сохранить аминокислотный состав сырья без значительных изменений.

Проводились эксперименты щелочного предгидролиза при температурах 80...100 °C и концентрациях щелочи 0,5 – 1,5 % в течение 3...5 ч, кислотного гидролиза — при температурах 100...120 °C и концентрациях кислоты 2 – 5 % в течение 1...3 ч. Наилучшие результаты были получены при гидролизе отходов на 1-м этапе гидроксидом натрия при температуре 100...120 °C в течение 3...5 ч, причем используется раствор гидроксида натрия концентрацией 0,75 %, а массовое отношение сырья к раствору гидроксида натрия 1:1 – 1:2. После этого производится декантация жидкой фазы, твердая фаза гидролизуется соляной кислотой с концентрацией 5 % при температуре 120 °C в течение 3...5 ч при соотношении жидкой и твердой фаз 1:1 – 1:2. Кислотный и щелочной гидролизаты соединяют, в результате чего происходит нейтрализация щелочи кислотой с образованием хлорида натрия. Дополнительная нейтрализация кислотой или щелочью осуществляется лишь в случае, если после соединения кислотного и щелочного гидролизатов среда продукта не будет нейтральной.

Преимуществом предлагаемой технологии получения гидролизата является уменьшение количе-

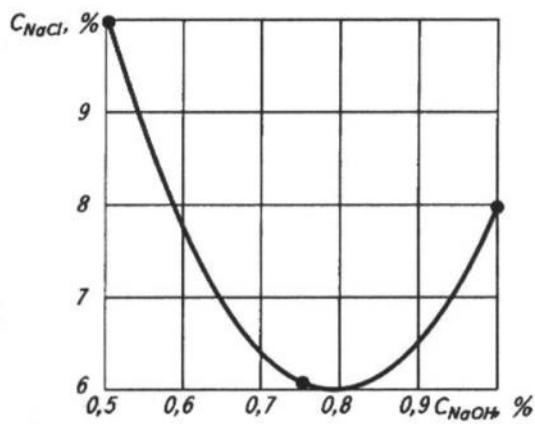


Рис. 2. Зависимость содержания  $NaCl$  в готовом порошкообразном гидролизате от концентрации гидролизующего компонента ( $NaOH$ )

ства NaCl, содержащегося в готовом продукте, используемом в качестве белковой добавки на кормовые нужды. Оптимальной является концентрация гидроксида натрия, равная 0,75 % (рис. 2). В случае использования при предварительном гидролизе гидроксида натрия концентрацией 5 – 15 % с последующей нейтрализацией щелочного гидролизата соляной кислотой содержание NaCl составляет 25 – 30 %, что затрудняет его использование на кормовые нужды.

Ограниченностю использования химического гидролиза в настоящее время обусловлена отчасти недостатком теоретических знаний о кинетике процесса гидролиза, которые необходимы для выбора продолжительности гидролиза при получении продукта, обладающего определенными свойствами.

Нами были получены данные по кинетике гидролиза отходов. Для получения зависимости изменения степени гидролиза от продолжительности процесса при различных режимах проведения процесса необходимо было провести полный гидролиз ( $\alpha_{\max} = 100 \%$ ) и выбрать показатель, характеризующий достигаемую степень гидролиза. Наиболее часто степень гидролиза определяют методами, основанными на образовании окрашенных продуктов реакции с аминогруппами и карбоксильными группами. Однако такие методы не дают достоверной информации о содержании аминокислот в гидролизате, поскольку в реакции участвуют также и белковые вещества различной молекулярной массы. Поэтому в данном случае в качестве показателя, характеризующего степень гидролиза, была выбрана одна из аминокислот, которая не разрушается при кислотном гидролизе, – валин.

Гидролиз кератина был проведен в жестких условиях (в 6 н. соляной кислоте в течение 18...24 ч при 100...105 °C), который гарантирует достижение полного распада белка до аминокислот, т. е.  $\alpha_{\max} = 100 \%$ . Для подтверждения полного распада белка на аминокислоты отбор проб продолжали вести до достижения постоянного содержания валина в гидролизате.

Далее проводили двухстадийную обработку отходов: щелочным предгидролизом и кислотным гидролизом. В ходе гидролиза отбирали пробы гидролизата и определяли содержание валина в нем в текущий момент времени. Затем вычисляли степень гидролиза  $\alpha$  в текущий момент времени следующим образом:

$$\alpha = (C_{\text{тек}}/C_{\max}) \cdot 100,$$

где  $C_{\text{тек}}$  – содержание валина в гидролизате, достигаемое за определенное время гидролиза;  $C_{\max}$  – содержание валина в гидролизате при полном гидролизе кератина содержащего сырья.

Функция, описывающая кинетику гидролиза кератина, может быть представлена в следующем виде:

$$\alpha(\tau) = \alpha_{\max} (1 - e^{-k\tau}),$$

где  $\alpha(\tau)$  – степень гидролиза спустя время  $\tau$  при заданных режимах, %;

$\alpha_{\max}$  – максимально возможная степень гидролиза кератина, %;

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \alpha(\tau) = \alpha_{\max};$$

$k$  – показатель экспоненты, характеризующий скорость процесса, ч<sup>-1</sup>;

$\tau$  – время гидролиза, ч.

Используя принцип наименьших квадратов, произвели статистическую обработку полученных экспериментальных данных для определения постоянных параметров  $\alpha_{\max}$ ,  $k$ .

При проведении кислотного гидролиза, принимая, что  $\alpha_{\max} = 100 \%$ ,  $k = 0,060 \pm 0,005$ .

При проведении кислотного гидролиза после предварительной обработки щелочью  $\alpha_{\max} = 99,34 \%$ ,  $k = 0,122 \pm 0,003$ .

Полученный нами продукт по своим характеристикам не уступает гидролизату, изготовленному по традиционной технологии. Анализ основных характеристик (содержание белка, аминокислот, перевариваемость) белкового гидролизата показал, что содержание протеина в нем выше на 7 – 10 % по отношению к мясокостной муке и на 10 – 12 % – к рыбной. Перевариваемость продукта составляет 94,5 %, что сравнимо с перевариваемостью коровьего молока и на 50 – 70 % выше по отношению к мясокостной и рыбной муке. Из положительных моментов следует также отметить, что количество витамина А составляет 29,1 МЕ/г, тирозина – 0,92 %, валина – 0,7 %, метионина – 1,2 %, изолейцина – 0,81 %, лейцина – 0,62 %, фенилаланина – 0,42 %. Кроме того, в гидролизате кислотное и перекисное числа находятся в пределах ПДК, что свидетельствует о доброкачественности продукта. Гидролизат белка нетоксичен, в нем не обнаружены такие пестициды, как ДДТ, ДДЭ, альдрин, гептахлор, линдан и  $\alpha$ -ГХЦГ.

### Список литературы

1. Александер П. А. Химия и физика шерсти. – М.: Гизлэгпром, 1958.
2. Мендельсон Д. А. Химия облагораживания, отбеливания и крашения. – М.: Легкая индустрия, 1965.
3. Павлов С. А., Шестакова И. С. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха. – М.: Легкая индустрия, 1976.