

675.81; 665.93

В.П. Плаван, О.В. Ковтуненко, М.К. Коляда

ОДЕРЖАННЯ КОЛАГЕНОВИХ ГІДРОЛІЗАТИВ ІЗ БЕЗХРОМОВИХ ДУБЛЕНИХ ВІДХОДІВ ШКІРЯНОГО ВИРОБНИЦТВА

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті показано, що застосування лужно-ферментативного методу гідролізу з попередньою обробкою пероксидом водню при підвищеній температурі забезпечує достатньо високий ступінь гідролізу колагенвмісних відходів. Про це свідчить високий вміст загального азоту. Колаген має аморфну, повністю гомогенну структуру. Цей спосіб гідролізу може бути рекомендований для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення.

Шкіряна промисловість відноситься до матеріалоемних галузей, в яких вартість сировини складає понад 70% собівартості готової продукції, тому раціональне використання ресурсів за рахунок утилізації відходів має особливе значення. У даний час лише 40–50% білків переходить у готову шкіру [1]. Стільки ж білків потрапляє у тверді відходи, що утворюються на різних стадіях технологічного процесу виробництва шкіри, у обсязі понад 1 млн. тонн щорічно [2].

Відходи шкіряної промисловості можна використовувати:

– як наповнюючі чи плівкоутворюючі матеріали у виробництві шкіри [3];

– для виготовлення продуктів, які використовуються у харчовій промисловості (желатин, ковбасні оболонки, гідролізати колагену чи концентрати амінокислот) [4–5];

– у сільськогосподарському виробництві (кормові добавки для домашніх тварин [6], азотвмісне добриво тощо);

– для отримання виробів, що використовуються у медицині (білкова упаковка для ліків, білкові носії для деяких видів лікарських речовин, колагенові протези, хірургічні нитки, трансплантати) [7];

– у текстильній промисловості (колагенові нитки, штучні волокна) [8];

– у виробництві деяких технічних виробів (абсорбенти, фільтрувальні матеріали, фільтри для сигарет, мембрани для мікрофонів) [9–10].

У даний час практично відсутні ефективні технології переробки відходів шкіряної промисловості. Одні технології дуже трудомісткі та енергозатратні, інші – малопродуктивні, внаслідок чого десятки тисяч тонн відходів шкіряного ви-

робництва накопуються на звалищах та кар'єрах, чим наноситься велика шкода довкіллю. Тому обґрунтування і розробка ефективних методів утилізації відходів шкіряного виробництва є актуальним завданням.

Мета роботи – розробка способу утилізації безхромових дублених колагенвмісних відходів шкіряного виробництва та їх раціональне використання для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення.

Об'єкт та методи досліджень

Об'єкт дослідження – технології отримання колагенових гідролізатів із дублених колагенвмісних відходів шкіряного виробництва.

Для з'ясування хімічного складу колагенвмісних відходів визначали вміст вологи, мінеральних речовин, «голинної речовини» та речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, вміст загальних водовимивних речовин згідно [11].

Визначення вмісту «голинної речовини»

Білки шкіри складають основу «голинної речовини». «Голинна речовина» утворює волокнисту структуру дерми та є її найважливішою складовою частиною. Кількісне визначення вмісту «голинної речовини» проводилось за методом Кельдаля через визначення вмісту загального азоту. Вміст, «голинної речовини» розраховували за формулою, %:

$$ГР = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 0,0014 \cdot A}{H} \cdot 100,$$

де a – кількість розчину соляної кислоти, що витрачена на титрування, мл; b – кількість розчину соляної кислоти, що витрачена на титрування в контрольному досліді, мл; K – поправ-

ка до нормальності розчину соляної кислоти; 0,0014 – кількість азоту, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, г; Н – наважка шкіряних відходів, г; А – коефіцієнт перерахунку вмісту азоту на голину речовину, становить 5,62.

Білкові гідролізати – продукти неповного гідролізу білків, які містять незамінні амінокислоти, мікроелементи тощо. Існують два основні способи отримання білкових гідролізатів: хімічний – під дією кислот і лугів та біологічний – під дією ферментів. Ферментативний спосіб є найбільш придатним завдяки тому, що проводиться у м'якших умовах і перешкоджає руйнуванню амінокислот, вуглеводів та інших речовин, які містяться у відходах [12]. Механічні і хімічні властивості гідролізатів колагену досить бідні, що обмежує їх застосування. Наявність реакційноздатних груп амінокислот дає можливість змінювати властивості гідролізатів.

Колагенові гідролізати отримали лужно-ферментативним методом; контролювали такі параметри як рН середовища, температуру і тривалість процесу гідролізу. Ступінь гідролізу визначали за вмістом загального азоту в кінцевому продукті.

Лужно-ферментативний спосіб отримання колагенового гідролізату

Сутність цього методу полягає у тому, що колагенвмісні відходи подрібнюють, зважують, промивають і завантажують в реактор, оснащений мішалкою і паровою сорочкою. Потім до відходів додають воду 1:1 і нагрівають до 50°C. Доводять рН суміші до 8 додаванням розчину гідроксиду натрію. Додають до суміші ферментний препарат. Гідроліз проводять 6 годин за температури 50°C. Потім концентрованою соляною кислотою доводять рН до 4,5 нагрівають гідролізат до кипіння і витримують 15–20 хв для припинення дії ферменту, отриману суміш фільтрують, доводять рН до 6,4–6,8 розчином кальцинованої соди, переносять суміш у родільну лійку і відстоюють 1 годину для формування шару гідролізату. На подільній воронці відділяють гідролізат від жирового шару (зверху) і баластних речовин (знизу), потім у разі необхідності гідролізат упарюють до потрібної концентрації і висушують.

Лужно-ферментативний метод з попередньою обробкою пероксидом водню

Колагенвмісні відходи подрібнюють, зважують, промивають і завантажують в реактор, оснащений мішалкою і паровою сорочкою. Потім до відходів додають воду 1:1 та суміш водних розчинів гідроксиду натрію 2% і пероксиду водню 1,6% (у розрахунку на 100%) від маси відходів. Обробка триває протягом 6–8 год за температури 36–40°C при постійному перемішуванні. Потім здійснюють ферментативний гідро-

ліз підготовлених таким чином відходів з використанням ферментного препарату при температурі 38–40°C протягом 4 год. Потім концентрованою соляною кислотою доводять рН до 4,5, нагрівають гідролізат до кипіння і витримують 15–20 хв, отриману суміш фільтрують, доводять рН до 6,4–6,8 розчином кальцинованої соди, переносять суміш у роздільну лійку і відстоюють 1 год для формування шару гідролізату. На роздільній лійці відділяють гідролізат від жирового шару (зверху) і баластних речовин (знизу), потім гідролізат упарюють до потрібної концентрації і висушують.

Для інтенсифікації процесу гідролізу підвищували температуру, за якої відбувається обробка перекисом водню, до 70°C. Це дозволило скоротити тривалість такої обробки до 3–4 год і сприяло підвищенню ступеня гідролізу.

З використанням термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджували процес термоокислювальної деструкції колагенвмісних відходів і гідролізату колагену для визначення структурних перетворень колагену дерми внаслідок гідролізу. Динамічний ТГА проводили з використанням дериватографа Паулік-Паулік-Ердей в інтервалі температур від 20 до 760°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури складала 10°C/хв. Маса зразків складала 100 мг. Температурні інтервали деструкції досліджуваних зразків оцінювали, виходячи з диференціальних кривих втрати маси.

Результати та їх обговорення

Безхромові дублені колагенмісткі відходи були отримані на шкірзаводі «Чинбар» шляхом стругання шкіряного напівфабрикату після обробки сполуками фосфору під час виробничих випробувань технології фосфоній-рослинно-алюмінієвого дублення [13]. Фосфонієве дублення має інший механізм ніж хромове [14], яке характеризується утворенням переважно координаційних зв'язків між карбоксильними групами колагену дерми і позитивно зарядженими комплексними сполуками хрому. Традиційні методи отримання гідролізатів із хромової стружки передбачають спочатку дехромовування, а вже потім лужний чи кислотний гідроліз. Однак ці методи при переробці колагенвмісних відходів після фосфонієвого дублення виявляються не ефективними [15].

За хімічним складом безхромові дублені відходи шкіряного виробництва характеризуються достатньо високим вмістом «голиної речовини» і можуть використовуватись для отримання гідролізатів (табл. 1). Високий вміст мінеральних речовин напевне пов'язаний із наявністю у шкіряній стружці таких мінеральних солей, як хлорид і карбонат натрію, внаслідок їх використання під час кислотно-сольової обробки і ко-

ригування рН під час обробки сполуками фосфонію.

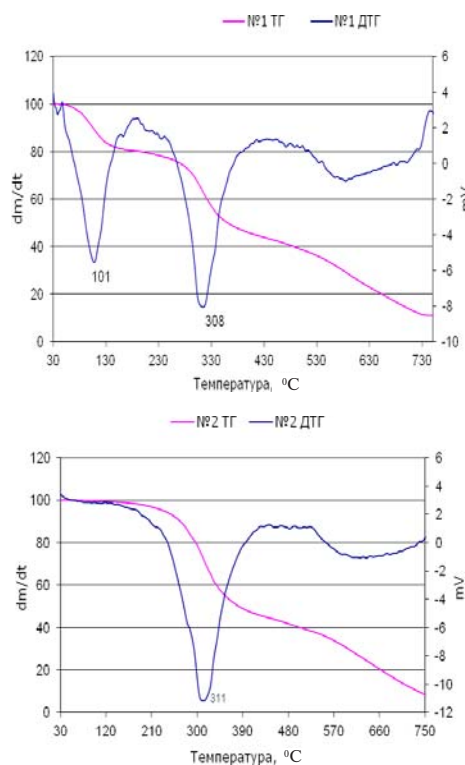
Таблиця 1

Результати хімічного аналізу безхромових дублених відходів

Назва показника	Вміст, %
„Голизна речовина”	62,1
Волога	22,0
Мінеральні речовини	8,4
Речовини, які екстрагуються органічними розчинниками	0,8
Загальні водовимивні речовини	12,6

Лужно-ферментативний метод гідролізу при витраті протосубтиліну 1,25% забезпечує вміст загального азоту у кінцевому продукті 12–14 г/л, при витраті протосубтиліну 3% – 19–20 г/л, при використанні ферментного препарату лужна протеаза у тій же кількості. Вміст загального азоту збільшується до 20–22 г/л. Лужно-ферментативний метод гідролізу з додатковою обробкою відходів пероксидом водню 1,6% забезпечує вміст загального азоту у кінцевому продукті на рівні 18–19 г/л, збільшення витрати перексиду водню до 2% не сприяє значному підвищенню ступеня гідролізу. Для інтенсифікації процесу гідролізу підвищили температуру, при якій відбувається обробка пероксидом водню до 70°C. Це дозволило скоротити тривалість такої обробки до 3–4 год і сприяло підвищенню ступеня гідролізу. Про що свідчить підвищення вмісту загального азоту у кінцевому продукті до 23–24 г/л, проти 17 г/л за температури 36–40°C. Таким чином, лужно-ферментативний метод гідролізу з попередньою обробкою пероксидом водню при підвищеній температурі забезпечує достатньо високий ступінь гідролізу колагенвмісних відходів.

Виходячи з результатів ТГА (табл. 2, рисунок) можна зробити висновок про те, що термоокиснювальна деструкція колагенвмісних матеріалів є багатостадійним процесом. У табл. 2 наведені температурні інтервали деструкції, енергія активації, яка тісно пов’язана з енергією зв’язків, що руйнуються при термічному розкладанні зразків. Найбільші відмінності у термічних характеристиках зразків колагенвмісних продуктів спостерігаються на першій стадії де-



Результати ТГ і ДТГ досліджень зразків:

- 1 – колагеновмісних безхромових відходів;
- 2 – гідролізату колагену за лужно-ферментативним методом

струкції. Для зразку колагенвмісних відходів, перша ендотермічна стадія відповідає процесу видалення вологи. Ця стадія протікає у області температур 56–126°C і характеризується величиною втрати маси зразка понад 11%. Енергія активації (E) на цій стадії становить 77 кДж/моль.

Наступні стадії є екзотермічними і полягають у піролітичній декомпозиції та термоокиснювальній деструкції колагенвмісних матеріалів. Друга стадія протікає у області температур 288–347°C. Розрахована енергія активації на цій стадії становить 83 кДж/моль. Втрата маси зразків на цій стадії становить 28%. Для зразку колагенового гідролізату спостерігається повна відсутність ендотермічного піку, що автори [4] пояснюють утворенням повністю аморфної структури біополімеру, яка характеризується відсутністю спіралізованих макромолекул колагену. Максималь-

Таблиця 2

Параметри термоокиснювальної деструкції зразків колагеновмісних продуктів

Зразок	Ендотермічна стадія				Екзотермічна стадія					
	T _{м.щ.} , °C		Δm, %	dΔm/dt, хв ⁻¹	E, кДж/ моль	T _{м.щ.} , °C		Δm, %	dΔm/dt, хв ⁻¹	E, кДж/ моль
	T _п , °C	T _к , °C				T _п , °C	T _к , °C			
1	101		11,7	0,42	77,7	308		28	0,74	83
	56	126				288	347			
2	Відсутня				311		44	1,0	116	
					288	354				

на втрата маси зразку та максимальна енергія активації на цій стадії свідчать про руйнування значної кількості зв'язків в структурі колагену.

Висновки

Таким чином, застосування лужно-ферментативного методу гідролізу з попередньою обробкою пероксидом водню при підвищеній температурі забезпечує достатньо високий ступінь гідролізу колагенвмісних відходів, про що свідчить високий вміст загального азоту. Колаген має аморфну, повністю гомогенну структуру. Застосування запропонованого способу гідролізу сприятиме розширенню асортименту колагенвмісних матеріалів і можливості їх застосування не тільки в шкіряному виробництві, а й у інших галузях промисловості, наприклад для виготовлення добрив чи кормових домішок.

Подяка

Дослідження проводяться у рамках двостороннього співробітництва між КНУТД і Сичуанським університетом (КНР) за фінансової підтримки Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (Договір № м/182-2013). Автори висловлюють подяку Лахай В. та Люрі В., магістри кафедри технології шкіри та хутра КНУТД, за їх внесок у виконанні дослідження.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Mass balance* in leather processing: UNIDO report US/RAS/92/120 [Regional Programme for Pollution Control in the tanning industry in South-East Asia] / Prepared by J. Bulijan, G. Reich, J. Ludvik. – UNIDO, 2000. – С.3-27.
2. *Tahiri S., de la Guardia M.* Treatment and valorization of leather industry solid wastes: a review // *Journal of the American Leather Chemists Association.* – 2009. – Vol.104. – № 2. – P.52-67.
3. *Use of enzymatically modified gelatin and casein as fillers* in leather processing / Taylor M.M., Bumanlag L., Marmer W.N. et al. / *Journal of the American Leather Chemists Association.* – 2006. – Vol.101. – № 6. – P.169-178.
4. *Zhang Z.K., Li G.Y., Shi B.* Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed split wastes // *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* – 2006. – Vol.90. – № 1. – P.23-27.
5. *Enzymatic hydrolysis of skin shavings for preparation of collagen hydrolysates with specified molecular weight distribution* / Chi Yuanlong, Cui Min, Cui Xiaojun, Zhang Wenhua, Liao Xuepin, Shi Bi / *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* – 2012. – Vol.96. – № 1. – P.16-20.
6. *Рогов Р.В.* Технология получения белкового гидролизата из мышечной ткани норки и оценка его эффективности в свиноводстве: автореф. дисс...канд. биол. наук: 03.01.06 – М.: Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности РАСХН. – Щелково, 2012. – 16 с.
7. *Nam K.A., You S.G., Kim S.M.* Collagens and biological properties of their enzymatic hydrolysates // *J. Food Sci.* – 2008. – Vol.73. – P.249-255.
8. *Васильев М.П.* Коллагеновые нити, волокнистые и пленочные материалы: монография. – СПб.: СПГУТД, 2004. – 397 с.
9. *Characterization of waste materials in tanneries for better ecological uses* / Rangel-Serrano A., Maldonado V.M., Kusters, K. et al. // *Journal of the American Leather Chemists Association.* – 2003. – Vol.98. – № 2. – P.43-48.
10. *Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium* / Oliveira L.C.A., Goncalves M., Oliveira D.Q.L., et al. / *Journal of Hazardous Materials.* – 2007. – Vol.141. – № 1. – P.344-347.
11. *Данилкович А. Г.* Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: Навч. посібник. – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.
12. *Максимюк Н.Н., Марьяновская Ю.В.* О преимуществах ферментативного способа получения белковых гидролизатов // *Фундаментальные исследования.* – 2009. – № 1 – С.34-35.
13. *Плаван В.П., Лицук В.І., Саблій Л.А.* Еколого-економічна оцінка технології безхромового дублення шкіри для ортопедичних виробів / *Легка промисловість.* – 2012. – № 4. – С.42-43.
14. *THPS Pretreatment before tanning (Chrome or Non-Chrome)* / V. Plavan, V. Valeika, O. Kovtunencko, J. Shirvaityte // *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* – 2009. – Vol.93. – № 5. – P.186-192.
15. *Qiang Taotao, Wang Xuechuan, Ren Longfang.* Recovery of collagen from Phosphonium Tanned Leather Shavings and Application as Formaldehyde Scavenger / *Journal of the American Leather Chemists Association.* – 2009. – Vol.104. – № 9. – P.316-322.

Надійшла до редакції 10.10.2013