

Разработка технологии утилизации белковых отходов методом ферментативного гидролиза

Е.М. Максимова

Естественно-технический факультет МГТУ, кафедра экологии и защиты окружающей среды

Аннотация. Представлена существующая технология утилизации белковых отходов и, в качестве альтернативы, более прогрессивная ферментативная технология. Описаны технологические схемы производственных процессов.

Abstract. The paper analyses the existing technology of protein wastes recycling and as an alternative – the more advanced enzymatic hydrolysis. Also the description of production processes has been presented.

1. Введение

Загрязнение отходами – глобальная проблема человечества. Только в России их ежегодно образуется до 3,4 млрд т в год. Из них 35-40 млн т – твёрдые бытовые отходы. Существенная часть ТБО (30-38 %) – отходы пищевых производств, среди которых основная часть – белоксодержащие отходы. Утилизация белоксодержащих пищевых отходов – актуальная и требующая высокопрофессионального подхода экологическая и инженерная задача. Скоропортящиеся белковые отходы не только загрязняют окружающую среду, создавая в ней неблагоприятные микробиологические условия, но и являются источником потерь потенциально ценного белка.

Есть категория предприятий, на которых белковых отходов производится особенно много. В нашем регионе это рыбоперерабатывающая промышленность. Рассмотрим систему утилизации белковых отходов на этих предприятиях, где более 30 % сырья, направляемого на переработку, идет в отходы, существуют условия аккумуляции этих отходов, а система отработана многолетней эксплуатацией.

В настоящее время наиболее распространённый способ утилизации белковых отходов – производство кормовой рыбной муки. Такое производство обладает рядом серьезных недостатков: высокая энергоёмкость при сравнительно невысокой стоимости готового продукта, тяжелейшие условия труда, выбросы в атмосферу большого количества дурно пахнущих газов, сильно загрязнённые сточные воды.

Все это свидетельствует, что существующая система утилизации белковых отходов крайне неудовлетворительна.

Цель работы – предложить более передовой способ утилизации белковых отходов, позволяющий создать экологически привлекательное и более рентабельное производство.

2. Традиционный способ утилизации белковых отходов. Производство кормовой муки

Рассмотрим детально процесс производства кормовой муки. Рыбная мука – ценный кормовой продукт для сельскохозяйственных животных и птицы. Полноценный белок, микроэлементы и витамины, содержащиеся в кормовой муке, стимулируют усвоение пищи и активизируют деятельность всех ферментных систем организма.

Добавление кормовой муки в рацион животных улучшает усвоение ими растительной пищи, повышает выживание молодняка, увеличивает среднесуточный привес и яйценоскость птицы, затраты корма при этом снижаются.

В промышленности кормовую муку получают тремя способами: прямой сушкой, прессово-сушильным и прессово-экстракционным.

Для всех способов выработки кормовой муки общими процессами являются: измельчение сырья, варка, сушка и измельчение высушенного полуфабриката в муку. Для второго и третьего способов добавляется процесс прессования разваренной массы, а для третьего еще и экстракция сушенки.

Варка измельченного сырья производится в аппарате – варильнике – глухим и острым паром с перемешиванием при температуре 65°C и выше. При повышении температуры варки до 100°C растут потери белковых веществ, а при температуре выше 100°C белок денатурируется, а поэтому его питательная ценность и усвояемость снижаются.

Прессование разваренной массы производят на специальных прессах, чтобы выделить жир и удалить излишнюю влагу, а в дальнейшем ускорить сушку. При прессовании для большего извлечения жира массу в прессе подогревают; степень прессования регулируют в зависимости от степени разваренности массы, так как очень разваренная масса при сильном прессовании дает большие потери белка в отжатом бульоне.

Сушка разваренной массы осуществляется на аппаратах, называемых сушилками, при температуре 80-85°C. При выходе из сушилки сушенка, или мука, должна иметь температуру 75-80°C и влажность 10-12 %.

Измельчение высушенного полуфабриката производится на аппаратах-мельницах, обеспечивающих выпуск муки соответствующего размола, при котором частицы размером 3-5 мм составляют не более 5 % от всей массы муки.

О технологии производства кормовой муки можно однозначно сказать, что она сложна, громоздка, требует больших производственных площадей, а с экологической точки зрения совершенно не приемлема для современного предприятия. Кроме того, следует отметить, что хранение муки требует специальных условий, обеспечивающих предохранение от окисления и самовозгорания, а максимальный срок хранения – 7 месяцев.

3. Альтернативный подход к утилизации белковых отходов

Но возможен принципиально иной технологический подход к утилизации белковых отходов.

Одним из важных направлений в производстве продуктов из гидробийонтов является их глубокая переработка, предусматривающая расщепление белковых молекул на пептидные фрагменты, т.е. производство белковых гидролизатов – продуктов с высоким содержанием свободных аминокислот и низких пептидов. Белковые гидролизаты широко используются в медицине, микробиологии, пищевой и комбикормовой промышленности. Они производятся из различного белкового сырья – мяса, рыбы, молока и т.п. (Неклюдов и др., 2000а,б).

Технологии гидролиза достаточно хорошо известны, однако целенаправленно для утилизации белковых отходов в промышленных масштабах они не применяются. В то же время применение гидролизных технологий дает целый ряд серьезных преимуществ.

Существуют два основных способа получения белковых гидролизатов – химический (под действием кислот и щелочей) и биологический (под действием протеолитических ферментов). Ферментативный гидролиз является наиболее приемлемым, так как проводится в более мягких условиях, что препятствует разрушению содержащихся в сырье аминокислот, углеводов, витаминов и др. веществ.

3.1. Ферментативный гидролиз

Ферментативный гидролиз имеет свои особенности. Наибольшая биохимическая активность у большинства ферментов проявляется только при строго определенных концентрациях водородных ионов, и даже незначительные отклонения рН среды от этого оптимума ослабляет активность фермента, либо изменяет характер его действия. Например, оптимум рН для типичных протеолитических ферментов: трипсин – 7,8-9,5; пепсин – 1,5-2,5.

Кроме того, для каждого фермента существует определенный температурный оптимум (для амилазы – 50°C, пепсина и трипсина – 37°C). При нагревании до 70°C большинство ферментов инактивируются, а при 100°C они разрушаются.

Для обоснования выбора ферментативного гидролизата рассмотрим технологию **кислотного** белкового гидролизата. Она содержит следующие операции:

- 1) измельчить отходы на волчке (100 кг);
- 2) смешать фарш с водой (15 %);
- 3) при постоянном перемешивании залить 33 % HCl (23 %);
- 4) нагреть до 100°C;
- 5) при постоянном перемешивании проводить гидролиз в течение 5 часов;
- 6) при температуре не ниже 60°C добавлять небольшими порциями (14,5 % к массе белкового сырья) двууглекислый натрий;
- 7) довести рН смеси до 3,5+0,5;
- 8) нагреть до 100+2°C;
- 9) отфильтровать;
- 10) при постоянном перемешивании добавлять небольшими порциями (6,2 % к массе сырья) двууглекислый натрий;
- 11) довести рН смеси до 6,4-6,8;
- 12) отфильтровать;
- 13) высушить.

3.2. Технология производства ферментативного гидролизата

Хотя степень кислотного гидролиза белкового сырья (отношение в гидролизате аминного азота к общему) достаточно высока, но условия его проведения сложны и сравнительно опасны. Технология

производства ферментативного гидролиза с использованием в качестве ферментного препарата панкреатина или фермента из гепатопанкреаса краба более приемлема. Для производства в стандартных реакторах СЭрн она такова:

- 1) измельчить отходы на волчке (на один реактор – 600 кг);
- 2) смешать фарш с водой (1:1);
- 3) загрузить в реактор и нагреть до 50°C;
- 4) довести рН смеси до 8 добавлением раствора NaOH;
- 5) добавить в смесь панкреатин или фермент из гепатопанкреаса краба (на 600 кг отходов – 7,5 кг), предварительно смешав с водой ($t < 40^\circ\text{C}$) в соотношении 1:2;
- 6) вести гидролиз 6 часов при $t = 50^\circ\text{C}$;
- 7) первые 2 часа контролировать рН = 8 периодическим добавлением раствора NaOH;
- 8) концентрированной HCl довести рН до 4,5 (на 500 кг отходов – 20,7 л конц. HCl);
- 9) нагреть до 100°C и выдержать гидролизат 15 мин;
- 10) декантировать до утра;
- 11) фильтрация на нутч-филт্রে;
- 12) довести рН до 7,9 раствором NaOH;
- 13) нагреть до 100°C и выдержать гидролизат 15 мин;
- 14) охладить гидролизат до 90°C и отфильтровать на нутч-филт্রে;
- 15) высушить.

3.3. Результаты проведенных опытных работ

Сушка белкового гидролизата может быть осуществлена различными методами. Наиболее рационально использовать сушилку в аэрокипящем слое с распылением жидкого гидролизата на фторопластовые носители и дальнейшим отделением из воздуха сухой фракции в циклонах.

Проведённые опытные работы по утилизации белковых отходов путассу показали, что методом ферментативного гидролиза в гидролизат превращается более 75 % сырья, и только 25 % его остаётся в виде негидролизованной массы, состоящей в основном из крупных костей. Эти отходы, не содержащие белковых соединений, можно направлять на захоронение на свалки ТБО.

В полученном жидком гидролизате содержание сухих веществ примерно 10-12 %, следовательно, за один производственный цикл выход готового продукта – сухого гидролизата – составляет примерно 120 кг.

Таким образом, в качестве технологии утилизации белковых отходов можно выбрать ферментативный белковый гидролиз.

Однако следует иметь в виду, что качество производимых гидролизатов в большой степени зависит от качества и степени свежести исходного сырья. Поэтому использование технологии производства белковых гидролизатов из отходов белкового сырья в качестве альтернативы производству кормовой муки предполагает обязательную консервацию отходов сразу же после момента их получения. Наиболее приемлемым методом консервации является заморозка. Отходы необходимо замораживать в скороморозильных аппаратах при -35°C и хранить до момента направления на переработку в холодильных камерах при -16°C . Затем следует этап дефростации замороженного сырья и направление его на обработку.

Как правило, пищевые производства оснащены такой холодильной техникой.

Следует особо отметить, что весь процесс протекает в герметичных аппаратах, соединённых трубопроводами, по которым передаётся обрабатываемое вещество. В связи с этим даже в производственном помещении специфические неприятные запахи минимальны.

Показатели сухого гидролизата: рН = 7,3; аминный азот (показатель содержания свободных аминокислот) – не менее 3,5 %; общий азот (показатель содержания белка) – 10 %; влага – не более 5 %.

Готовый сухой гидролизат упаковывается в полимерную тару, может храниться до 5 лет при комнатной температуре и использоваться в производстве пищевых или кормовых продуктов по мере необходимости.

Панкреатический гидролизат рыбы представляет собой мелкодисперсный порошок светло-желтого цвета, хорошо растворим в воде. Содержит не менее 4 % аминного азота и 11 % общего азота, не более 25 % золы и не более 5 % влаги.

Аминокислотный состав характеризуется высоким содержанием лейцина, лизина, аргинина и фенилаланина. Содержание других аминокислот составляет 0,5-1,5 %. Срок хранения – 5 лет.

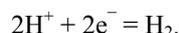
Затраты на производство белковых гидролизатов сравнимы с затратами на производство рыбной муки, но получаемый продукт значительно выше по качеству, его использование более технологично, да и по стоимости белковый гидролизат значительно выше.

Можно с определённой уверенностью сделать вывод о том, что технология ферментативного гидролиза белоксодержащих отходов является перспективным способом утилизации.

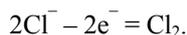
3.4. Электрохимический метод ферментативного белкового гидролиза

Проведение классического ферментативного гидролиза, как правило, связано с использованием агрессивных реагентов, таких как кислоты и щёлочи. Это представляет собой определённую технологическую проблему. Для производства 1 т сухого белкового панкреатического гидролизата необходимо использовать, кроме белкового сырья и ферментного препарата, 103 кг сухой щёлочи NaOH и 450 кг концентрированной соляной кислоты HCl. Если учесть, что даже среднее предприятие по производству гидролизатов (например, для производства питательных сред для микробиологической промышленности) производит в месяц тонны белкового гидролизата, то понятно, что приобретение, транспортировка, хранение в специально оборудованных помещениях и использование указанных реагентов порождает целый ряд негативных обстоятельств, не обеспечивающих в необходимой мере безопасные условия труда для обслуживающего персонала и создающих ряд технологических и экологических проблем.

Однако существует технология, позволяющая осуществлять ферментативный гидролиз без использования кислот и щелочей – электрохимическая (Маслова, Василевский, 1988; Маслова и др., 1989). Сущность ее состоит в электролизе водных растворов солей и обработке сырья в электрическом поле в среде продуктов электролиза, разделяемых при помощи мембранного метода. Смесь сырья с водным раствором соли подается в электролизер – емкость с погруженными в неё анодом и катодом, разделенными диафрагмой. При пропускании постоянного тока через электролизер в нем происходит процесс электролиза. Например, если в качестве соли выбрать NaCl, то в её водном растворе присутствуют два вида катионов – Na⁺ и H⁺, и два вида анионов – Cl⁻ и OH⁻. При прохождении тока через раствор ионы водорода восстанавливаются на катоде в атомы, большинство которых улетучиваются из раствора:



Ионы хлора на аноде окисляются в атомы и также улетучиваются:



Ионы же Na⁺ и OH⁻ остаются в растворе. Диафрагма препятствует проникновению молекул хлора в катодное пространство, но через неё свободно проходит раствор NaCl. Таким образом, раствор насыщается ионами Na⁺ и OH⁻, повышая pH католита. Анолит же содержит определённое количество ионов H⁺ и Cl⁻, создавая тем самым низкую pH. Если поместить белковый продукт в анодную или катодную полость, создаются условия для осуществления, соответственно, кислотного или щелочного гидролиза.

В камере электролизёра pH достигается и поддерживается строго в соответствии с оптимумом работы выбранного для производства гидролиза фермента. Температура реакции поддерживается не за счёт внешнего подогрева, а за счёт выделения омического тепла при прохождении тока через реакционную смесь, и зависит от времени прохождения тока через раствор. Если необходимо увеличить температуру реакционной смеси без изменения её pH, электропитание переключается на переменный ток. При необходимости изменения pH электропитание переключается на постоянный ток. При достижении необходимых pH и температуры в реакционную смесь вводится фермент, и проводится гидролиз. После его окончания фермент инактивируется нагреванием смеси до 100°C, осадок удаляется из раствора.

3.5. Технология электрохимического гидролиза

Технологический процесс производства электрохимического белкового ферментативного гидролизата, осуществляемый в электролизёре:

- 1) заложить сырьё в ячейку электролизёра;
- 2) залить в обе полости электролизёра, разделённые мембраной из кулолона, 1 % раствор NaCl;
- 3) подать на электроды переменное напряжение и контролировать температуру до достижения ею 50°C, и затем поддерживать это значение, периодически включая переменный ток;
- 4) подать на электроды постоянное напряжение и периодически измерять pH среды в катодной полости. При достижении pH = 8 заложить в катодную полость ферментный препарат – панкреатин. Начать процесс гидролиза;
- 5) гидролиз вести 6 часов, контролируя pH и температуру процесса;
- 6) произведя переполосовку электролизёра и создавая кислую среду в рабочей ячейке, довести pH до 4,5;
- 7) перевести электропитание в режим переменного тока, нагреть реакционную смесь до 100°C и выдержать гидролизат 15 мин. При этом фермент инактивируется;
- 8) произвести фильтрацию смеси и выделить очищенный гидролизат;
- 9) в той же ячейке электролизёра, включив постоянный ток, довести pH смеси до 7,9;
- 10) перевести электролизёр в режим переменного тока, нагреть смесь до 100°C и выдержать 15 мин;
- 11) отфильтровать полученный гидролизат.

Далее жидкий гидролизат направляется на сушку и последующее хранение.

Аминокислотный состав гидролизата практически не отличается от полученного химическим путём. Негидролизованные отходы (в основном кости) составляют 25 % от исходного сырья, как и в случае химического гидролиза.

Всё изложенное свидетельствует об эффективности и перспективности описанной технологии.

3.6. Утилизация панцирьсодержащего сырья

Оборудование участка позволяет использовать его и для утилизации панцирьсодержащих отходов и производства хитина.

При производстве пищевой продукции из ракообразных значительная их масса (до 70 %) остается в виде отходов. При этом около 70 % из них приходится на твердые панцирьсодержащие отходы (ПСО), обычная практика утилизации которых – добавление в кормовую муку и компостируемые удобрения. Однако очевидно целесообразнее получать из ПСО ценную и дорогостоящую продукцию: хитин и его производные. Такая переработка ПСО не только способствует ликвидации значительной части отходов, которые создают ряд экологических проблем для предприятий, но позволяет получать хитин в качестве основы для последующего производства препаратов на его производных.

Технология производства хитина из панциря морских ракообразных предполагает освобождение панциря от белковых и минеральных соединений. Последовательность технологических операций такова:

- 1) измельчение панциря на волчке;
- 2) обработка полученной массы в 4-% растворе NaOH (депротеинизация);
- 3) промывка панциря;
- 4) промывка панциря 7,2-% раствором HCl (деминерализация);
- 5) промывка панциря;
- 6) повторная депротеинизация;
- 7) промывка хитина;
- 8) воздушная сушка хитина.

Выход хитина от исходного сырья – 5 %.

Далее на том же оборудовании из полученного хитина можно получить значительно более дорогой и ценный продукт – хитозан – высокоэффективный биологический сорбент, используемый в самых разнообразных целях, в том числе в качестве профилактического средства при поражении радиацией, при очистке проточков и т.п. Технология его производства такова:

- 1) используя сухую щёлочь, приготовить раствор NaOH в воде в соотношении 1 : 1;
- 2) нагреть до 100°C;
- 3) засыпать в раствор хитин в соотношении по массе 1 : 10 и выдержать 30 мин;
- 4) плотную часть (хитозан) отделить от раствора и промыть горячей водой;
- 5) сушку производить аналогично хитину.

4. Заключение

Таким образом, мы подробно изложили способ утилизации белковых отходов с использованием ферментативного гидролиза. Показаны его преимущества. Отдельно описана наиболее передовая – электрохимическая ферментативная технология белкового гидролиза, основанная на исключении использования кислот и щелочей и замене их продуктами электролиза водных растворов солей.

Оборудование для производства белкового гидролизата позволяет расширить сферу утилизации отходов, и утилизировать не только белковые отходы, но панцирьсодержащее сырьё, перерабатывая отходы панциря на полезный и дорогой продукт хитин.

Можно с определенностью сделать вывод о том, что технология ферментативного гидролиза белоксодержащих отходов является перспективным способом утилизации.

Литература

Маслова Г.В., Василевский П.Б. Способ получения белка из белоксодержащего раствора. *Авторское св-во № 1594727 СССР*, 1988.

Маслова Г.В., Егорова Е.Э., Василевский П.Б., Прокошенков А.А., Широков С.А. Способ получения белкового гидролизата из гидробионтов. *Авторское св-во № 772518 СССР*, 1989.

Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н., Бердутина А.В. Получение и очистка белковых гидролизатов. *Прикладная биохимия и микробиология*, т.36, № 4, с.379-370, 2000а.

Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н., Бердутина А.В. Свойства и применение белковых гидролизатов (обзор). *Прикладная биохимия и микробиология*, т.35, № 5, с.525-534, 2000б.