

УДК 675.81; 665.93

КОЛЯДА М.К., ПЛАВАН В.П., БАРСУКОВ В.З.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВЛАСТИВОСТІ КОЛАГЕНОВОГО ГІДРОЛІЗАТУ, ОТРИМАНОГО ІЗ БЕЗХРОМОВИХ ШКІРЯНИХ ВІДХОДІВ

Мета. Дослідження властивостей колагенового гідролізату отриманого із безхромових відходів шкіряного виробництва.

Методика. Колагенові гідролізати отримали лужно-ферментативним методом окремо або у поєднанні з обробкою перекисом водню при звичайній та підвищеній температурі. Ступінь гідролізу визначали за вмістом загального азоту в кінцевому продукті.

Результати. Показано, що застосування лужно-ферментативного методу гідролізу з попередньою обробкою перекисом водню при підвищеній температурі забезпечує отримання гідролізату із збалансованим амінокислотним складом, що підтверджено методом рідинно-колонкової хроматографії.

Наукова новизна. Розроблений ефективний метод утилізації wet-white відходів шкіряного виробництва.

Практична значимість. Гідролізат може використовуватись для отримання органічних добрив і стимуляторів росту, а після подальшої модифікації як компонент композиційних матеріалів і біополімерів.

Ключові слова: колагенові гідролізати, безхромові відходи, лужно-ферментативний гідроліз, рідинно-колонкова хроматографія, рентген-флуоресцентний аналіз, шкіряне виробництво.

Шкіряна промисловість відноситься до матеріаломістких галузей, в яких вартість сировини складає понад 70 % собівартості готової продукції, тому раціональне використання ресурсів за рахунок утилізації відходів має особливе значення. В 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, в обсязі понад 1 млн. тон щорічно [2].

Відходи шкіряної промисловості можна використовувати для виготовлення продуктів, які використовуються в харчовій промисловості (желатин, ковбасні оболонки, гідролізати колагену чи концентрати амінокислот); в сільському господарстві (кормові добавки для домашніх тварин, азотовмісне добриво тощо); для отримання виробів, що використовуються в медицині (білкова упаковка для ліків, білкові носії для деяких видів лікарських речовин, колагенові протези, хірургічні нитки, трансплантати); в виробництві деяких технічних виробів (абсорбенти, фільтрувальні матеріали, фільтри для сигарет, мембрани для мікрофонів) тощо [3]. В роботах проф. Андрєєвої О.А., Горбачова А.А., Скиби М.Є. показано, що шкіряні відходи не дублені, або після дублення сполуками хрому (wet-blue) можна ефективно використовувати для отримання наповнювальних чи плівкоутворювальних матеріалів у шкіряно-взуттєвому виробництві.

Постановка завдання

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

закопуються на звалищах та кар'єрах, чим наноситься велика шкода довкіллю. Тому обґрунтування і розробка ефективних методів утилізації wet-white відходів шкіряного виробництва залишається актуальним завданням.

Мета роботи – дослідження властивостей колагенового гідролізату, отриманого із безхромових шкіряних відходів, для визначення раціонального способу їх використання для отримання колагеністких матеріалів різного призначення.

Об'єкт та методи досліджень

Об'єкт дослідження – комплекс властивостей колагенового гідролізату, отриманого із дублених колагеністких відходів шкіряного виробництва, з метою визначення напрямів їх раціонального використання.

Для з'ясування хімічного складу колагеністких відходів визначали вміст вологи, мінеральних речовин, голинної речовини та речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, вміст загальних водовимивних речовин згідно [4].

Колагеністкі відходи wet-white були отримані на шкірзаводі «Чинбар» шляхом стругання шкіряного напівфабрикату після обробки сполуками фосфоню під час виробничих випробувань технології фосоній-рослинно-алюмінієвого дублення [5]. Фосфонієве дублення має інший механізм ніж хромове [6], 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 дехромування, а вже потім лужний чи кислотний гідроліз. Однак ці методи при переробці колагеністких відходів після фосфонієвого дублення виявляються не ефективними [7].

За хімічним складом колагеністкі відходи wet-white характеризуються достатньо високим вмістом голинної речовини і можуть використовуватись для отримання гідролізатів (табл.1). Високий вміст мінеральних речовин напевне пов'язаний із наявністю в шкіряній стружці таких мінеральних солей як хлорид і карбонат натрію внаслідок їх використання під час кислотно-сольової обробки і коригування рН під час обробки сполуками фосфоню.

Таблиця 1. Результати хімічного аналізу безхромових дублених відходів

№	Назва показника	Значення
1	Вміст, %: – голинної речовини	62,1
2	– вологи	22,0
3	– мінеральних речовин	8,4
4	– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	0,8
5	– загальних водовимивних речовин	12,6

Білкові гідролізати, як *предмет дослідження* – це 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 являється найбільш придатним завдяки тому, що проводиться в м'якших умовах і перешкоджає руйнуванню амінокислот, вуглеводів та

інших речовин, які містяться у відходах [8]. 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 окремо або у поєднанні з обробкою перекисом водню при звичайній та підвищеній температурі. Ступінь гідролізу визначали за вмістом загального азоту в кінцевому продукті.

Лужно-ферментативний метод з попередньою обробкою перекисом водню.

Колагенові відходи подрібнюють, зважують, промивають і завантажують в реактор, оснащений мішалкою і паровою рубашкою. Потім до відходів додають воду 1:1 та суміш водних розчинів гідроксиду натрію 2 % і перекису водню 1,6 % (в розрахунку на 100%) від маси відходів. Обробка триває протягом 6-8 годин за температури 36-40°C при постійному перемішуванні.

Потім здійснюють ферментативний гідроліз підготовлених таким чином відходів з використанням ферментного препарату при температурі 38-40°C протягом 4 годин. Потім концентрованою соляною кислотою доводять рН до 4,5, нагрівають гідролізат до кипіння і втримують 15-20 хвилин, отриману суміш фільтрують, доводять рН до 6,4-6,8 розчином кальцинованої соди, переносять суміш в подільну воронку і відстоюють 1 годину для формування шару гідролізату. На подільній воронці 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 °С. Це дозволило скоротити тривалість такої обробки до 3-4 годин і сприяло підвищенню ступеня гідролізу.

На наступному етапі роботи, за допомогою рідинно-колонкової хроматографії із застосуванням автоматичного аналізатора 339М фірми Microtechna (Czech Republic) визначали амінокислотний склад фосфонієвої шкіряної стружки і отриманого колагенового гідролізату, а за допомогою рентген-флуоресцентного аналізу визначали вміст елементарного фосфору.

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості колагенового гідролізату

Показник	Значення
Вміст в колагеновому гідролізаті, г/л:	
– мінеральних речовин	15,0 ± 0,5
– сухого залишку	14,23
– загального азоту	23,6 ± 0,5
– фосфору, мг/л	0,5
В'язкість:	
– питома	0,9
– відносна	1,9
– кінематична, мм ² /с ²	2,22
Густина, кг/м ³	1,0415
рН	6,5

Результати та їх обговорення. Лужно-ферментативний метод гідролізу при витраті ферментного препарату лужна протеаза 3 % забезпечує вміст загального азоту в кінцевому продукті 20-22 г/л. Для інтенсифікації процесу гідролізу застосували додаткову обробку відходів перекисом водню 1,6 % при підвищеній до 70 °С температурі. Це дозволило скоротити тривалість такої обробки до 3-4 годин і сприяло підвищенню ступеня гідролізу. Про це свідчить підвищення вмісту загального азоту в кінцевому продукті до 23-24 г/л (т. 2).

З результатів рентген-флуоресцентного аналізу (рис. 1) можна зробити висновок про те, що вміст фосфору в гідролізаті знаходиться на рівні вмісту кальцію, крім того, спостерігається наявність в гідролізаті кремнію, сірки, хлору, що пов'язано з технологічними процесами вичинки шкіри.

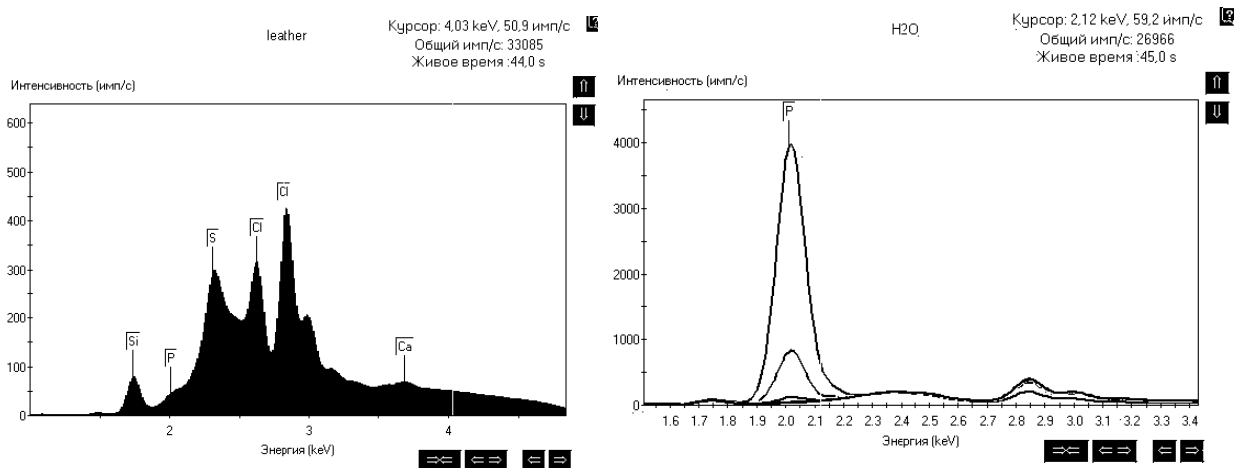


Рис. 1. Результати визначення вмісту фосфору за допомогою рентген флуоресцентного аналізу: а) колагенового гідролізату; б) фосфорної кислоти (базовий розчин для порівняння).

Варіювання способів отримання білкових гідролізатів дозволяє отримувати продукти із заданими властивостями. В залежності від вмісту амінокислот може бути визначена область найбільш ефективного використання гідролізатів [9].

Амінокислотний склад нативного колагену, колагенмістких відходів wet-white і отриманого колагенового гідролізату визначали за допомогою методу рідинно-колонкової хроматографії. З отриманих даних (табл. 3) можна зробити висновок про те,

Таблиця 3. Амінокислотний склад колагенмістких матеріалів, % від загальної кількості

Амінокислота	Нативний колаген	Відходи wet-white	Колагеновий гідролізат
Гліцин	33,4	37,78	7,10
Пролін	13,2	11,92	6,86
Аланін	10,7	9,23	6,76
Оксіпролін	8,3	9,54	8,25
Глутамінова кислота	7,5	6,56	6,13
Аргінін	5,0	4,83	7,11
Аспарагінова кислота	4,9	3,74	4,21
Серин	3,2	3,00	2,35
Лейцин	2,8	2,12	1,77
Лізін	2,8	2,56	5,94
Валін	2,4	1,53	4,05
Треонін	1,9	1,46	3,74
Ізолейцин	1,4	0,84	1,55
Фенілаланін	1,3	1,11	2,19
Метіонін	0,7	0,47	0,68
Гістидин	0,6	2,56	1,02
Тірозин	0,4	0,25	1,34
Разом	100	100	100

що в результаті гідролітичного розкладання колагену кількість основних амінокислот збільшується в результаті розриву пептидних зв'язків, вміст аргініну підвищується до 7,11 %, лізину – до 5,94 %. В колагеновому гідролізаті, крім лізину і аргініну, збереглися такі незамінні амінокислоти, як валін (4,05 %), гістидин (1,02 %), який є дуже важливою амінокислотою у

відгодівлі молодяку тварин; ізолейцин і лейцин (1,55 і 1,77 %), метіонін (0,68 %), треонін (3,74 %), фенілаланін (2,19 %). Наявність амінокислот з реакційно здатними групами дає нам можливість змінювати властивості гідролізатів. Найбільш реакційно здатними групами білка є ті, що містяться в амінокислотах серин (первинна група –ОН), гідроксипролін і треонін (вторинна група –ОН), тирозин (фенольні –ОН), аспарагінова і глутамінова кислоти містять групу –COOH, лізин і аргінін містять аміногрупи.

Висновки. Таким чином, застосування лужно-ферментативного методу гідролізу з попередньою обробкою перекисом водню при підвищеній температурі забезпечує достатньо високий ступінь гідролізу колагенмістких відходів і отримання гідролізату із збалансованим амінокислотним складом. Враховуючі високий вміст азоту і присутність фосфору, гідролізат може використовуватись для отримання органічних добрив і стимуляторів росту, а після подальшої модифікації як компонент композиційних матеріалів і біополімерів.

Подяка. Дослідження проводяться в 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).

Список використаної 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. – Р. 52-67.
3. Modelling the solubility of films prepared from collagen hydrolysate / P. Mokrejs, D. Janacova, P. Svoboda, V. Vasek / Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2010. – Vol. 94. – № 6. – Р. 231-239.
4. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2-ге вид., перероб. і доп.: Навч. посібник. – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.
5. Плаван В.П., Ліщук В.І., Саблій Л.А. Еколого-економічна оцінка технології безхромового дублення шкіри для ортопедичних виробів / Легка промисловість. – 2012. – №4. – С. 42-43.
6. 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. – Р. 186-192.
7. 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.

8. Максимюк Н.Н., Марьяновская Ю.В. О преимуществах ферментативного способа получения белковых гидролизатов // *Фундаментальные исследования*. – 2009. – № 1 – С. 34-35.

9. Chemical Modification of Collagen Hydrolyzates / Bucevski, M. D., Chirita, G., Colt, M. et al. // *J. Amer. Leather. Chem. Ass.* – 1999. – Vol. 94. – №2. – p. 89-95.

Рекомендовано до публікації: проф., д.т.н. Данилкович А.Г., КНУТД

Стаття надійшла до редакції 15.02.2014

СВОЙСТВА КОЛЛАГЕНОВОГО ГИДРОЛИЗАТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ БЕЗХРОМОВЫХ КОЖЕВЕННЫХ ОТХОДОВ

КОЛЯДА М.К., ПЛАВАН В.П., БАРСУКОВ В.З.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование свойств коллагенового гидролизата, полученного из безхромовых отходов кожевенного производства.

Методика. Коллагеновые гидролизаты получены щелочно-ферментативным методом отдельно или в объединении с обработкой перекисью водорода при обычной и повышенной температуре. Степень гидролиза определяли по содержанию общего азота в конечном продукте.

Результаты. Показано, что использование щелочно-ферментативного метода гидролиза с предшествующей обработкой перекисью водорода при повышенной температуре обеспечивает получение гидролизата со сбалансированным аминокислотным составом, что подтверждено методом жидкостно-колоночной хроматографии.

Научная новизна. Разработан эффективный метод утилизации wet-white отходов кожевенного производства.

Практическая значимость. Гидролизат может использоваться для получения органических удобрений и стимуляторов роста, а после дальнейшей модификации как компонент композиционных материалов и биополимеров.

Ключевые слова: коллагеновые гидролизаты, безхромовые отходы, щелочно-ферментативный гидролиз, жидкостно-колоночная хроматография, рентген-флуоресцентный анализ, кожевенное производство.

COLLAGEN HYDROLYZATE PROPERTIES, WHICH WERE OBTAINED FROM NON-CHROMIUM LEATHER WASTES

KOLIADA M., PLAVAN V., BARSUKOV V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Investigation of collagen hydrolyzate properties obtained from non-chromium tannery wastes.

Methodology. Collagen hydrolyzates were obtained by alkali-enzymatic method with pre-treatment by hydrogen peroxide at common and elevated temperature. The degree of hydrolysis was determined by the total nitrogen content in the final product.

Findings. It has been shown, that the use of alkali-enzymatic method hydrolysis with pre-treatment by hydrogen peroxide at elevated temperature provide obtaining hydrolyzate with balanced amino acid composition, what was confirmed by liquid column chromatography.

Originality. An effective method of disposal wet-white tannery wastes was developed.

Practical value. Hydrolyzate can be used for producing organic fertilizers and growth stimulants, and after further modification as a component of composite materials and biopolymers.

Keywords: collagen hydrolysates, non-chromium tannery wastes, alkali-enzymatic hydrolysis, liquid-column chromatography, X-ray fluorescence analysis, leather and leather products.