

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



КОЛЯДА МАКСИМ КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК [658.567:547.962.9]:504(043.3)

**СТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕРОБКИ КОЛАГЕНВМІСНИХ
ВІДХОДІВ**

Спеціальність 21.06.01 – Екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2021

Дисертація є рукописом.

Роботу виконано в Київському національному університеті технологій та дизайну
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: **Плаван Вікторія Петрівна**, доктор технічних наук,
професор, лауреат Державної премії України
в галузі науки і техніки,
зав. кафедрою прикладної екології,
технології полімерів і хімічних волокон
Київського національного університету
технологій та дизайну.

Офіційні опоненти: **Мальований Мирослав Степанович**, доктор технічних наук,
професор, заслужений діяч науки і техніки України, завідувач
кафедри екології та збалансованого природокористування
Національного університету «Львівська політехніка».

Черниш Єлизавета Юріївна, доктор технічних наук, доцент
кафедри екології та природоохоронних технологій Сумського
державного університету.

Захист відбудеться 29 квітня 2021 р., о 10:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К35.052.22 Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів-13, пл. Св.Юра, 3/4, VIII корпус НУ ЛП, аудиторія 115.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1, і на сайті <https://lpnu.ua/spetsrady/k-3505222>

Автореферат розісланий 27 березня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради К 35.052.22,
д. т. н., доцент



В.В. Сабадаш

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Нагромадження та неконтрольований біорозклад побічних продуктів тваринництва, які не призначені для споживання людиною (зокрема, оброблених тваринних білків, жирів, корму для тварин, шкур та вовни), створює значну екологічну загрозу, але одночасно є і важливим джерелом доходу для частки переробної промисловості та сільського господарства. Щоб мінімізувати екологічні ризики, забезпечити ефективний розвиток у цьому секторі та підвищити продуктивність праці, відповідність нормам здоров'я тварин та громадського здоров'я, для відповідних продуктів повинні бути встановлені правила утилізації та переробки. Відповідно особлива увага має бути приділена переробці та утилізації колагенвмісних відходів шкіряного виробництва, харчової та рибопереробної промисловості. В контексті раціонального використання побічних продуктів тваринного походження, особливий інтерес становить Директива № 1999/31/ЄС про захоронення відходів зі змінами і доповненнями, внесеними Регламентом ЄС № 1882/2003.

Проблемами переробки колагенвмісних відходів займалися багато вчених як в Україні, так і поза її межами. Зокрема широко відомі роботи професорів КНУТД О.В. Юдіна, І.Т. Шкаранди, В.А. Журавського, А.А. Горбачова, П.А. Глубіша, О.А. Андрєєвої, присвячені технологіям переробки шкіряних відходів для отримання допоміжних продуктів у виробництві шкіри.

Шкіряна промисловість належить до матеріаломістких галузей, в яких вартість сировини складає понад 70 % собівартості готової продукції, лише 40-50 % білків переходить у готову шкіру, решта потрапляє у тверді відходи, в обсязі понад 1 млн. тон щорічно. Хоча шкури великої рогатої худоби та побічні продукти після їх переробки є основною сировиною для отримання колагенвмісних матеріалів.

Останніми роками значно зріс інтерес до колагенвмісних відходів харчової промисловості, а саме, рибопереробки. Це пов'язано із тим, що хвороба сказу великої рогатої худоби стала настільки серйозною проблемою, що використання колагену тваринного походження стає небезпечним. В процесі переробки риби утворюється близько 25 % відходів від обсягу риби, що переробляється. На сьогоднішній день переробка колагенвмісних рибних відходів налагоджена неефективно. Тому доцільним є одержання нових колагенвмісних продуктів із рибних відходів для різних галузей промисловості.

Для забезпечення екологічно зрівноваженого розвитку цих галузей промисловості є пріоритетним впровадження нових та оптимізація існуючих технологічних процесів утилізації колагенвмісних відходів для зниження техногенного впливу на компоненти навколишнього середовища.

Таким чином, актуальність роботи обумовлена необхідністю обґрунтування та розробки ефективних методів переробки твердих промислових колагенвмісних відходів шкіряної і рибопереробної промисловості для зменшення шкідливих викидів у навколишнє середовище, пов'язаних з їх видаленням та захороненням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана в рамках науково-дослідної роботи «Фізико-хімічні основи комплексної переробки колагенвмісних відходів з використанням електроактивованих розчинів для отримання біоматеріалів з прогнозованими властивостями» (держбюджетна тема 16.02.43 ДБ, номер державної реєстрації № 0115U002483, 2015-2017), яка виконувалась у КНУТД відповідно до тематичного плану НДР Міністерства освіти і науки України; спільного українсько-китайського проекту за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України «Розробка екологічно-орієнтованих технологій для виробництва колаген-містких матеріалів з використанням морських вторинних продуктів» (Договір № М/144-2014, від 27.06.2014 р. № держреєстрації 0114U005075).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – удосконалення існуючих, створення нових комплексних екологічно-безпечних технологічних процесів переробки колагенвмісних відходів шкіряної і рибопереробної промисловості для отримання біоматеріалів із прогнозованими властивостями, що забезпечує зменшення шкідливих викидів у навколишнє середовище.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі завдання:

- визначення пріоритетних напрямків використання відходів та побічних продуктів шкіряної і рибопереробної промисловості для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення;
- визначення особливостей переробки та утилізації колагенвмісних відходів шкіряної і рибопереробної промисловості для одержання похідних колагену;
- фізико-хімічні дослідження одержаних колагенвмісних матеріалів за допомогою ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного і рентгенфлуоресцентного аналізу; встановлення амінокислотного складу отриманих колагенвмісних матеріалів методом рідинної колонкової хроматографії для визначення пріоритетних напрямів їх застосування;
- розроблення технологічних процесів комплексної переробки та модифікації колагенвмісних матеріалів для створення біорозкладних плівкових, волокнистих матеріалів методом електроформування чи застосування у сільському господарстві для захисної обробки насіння;
- еколого-економічна оцінка технологій утилізації колагенвмісних відходів рибопереробної промисловості.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси переробки колагенвмісних відходів шкіряної та рибопереробної промисловості для зменшення екологічної небезпеки від їх неконтрольованого біорозкладу, одержання і застосування матеріалів, отриманих на їх основі.

Предмет дослідження – комплексні екологічно безпечні технологічні процеси переробки колагенвмісних відходів.

Методи дослідження. Поставлені в роботі завдання вирішено за допомогою сучасних фізико-хімічних та аналітичних методів дослідження: спектрофотометричного, рентгенфлуоресцентного, хроматографічного, мікроскопічного аналізу, із залученням методів математичної статистики.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше здійснено комплексне обґрунтування повторного використання колагенвмісних малоцінних відходів рибопереробної промисловості, безхромових дублених і не дублених відходів шкіряної промисловості для отримання екологічно безпечних продуктів із високою доданою вартістю.

- **вперше** сформульовано принципи екологічно безпечної утилізації колагенвмісних відходів із обґрунтуванням глибокої деструкції, що дозволило визначити якісні властивості білкових гідролізатів відповідно з найбільш ефективною сферою подальшого використання для зменшення техногенного впливу від місць накопичення цих відходів на довкілля. Залежно від вмісту амінокислот може бути визначена область найбільш ефективного використання гідролізатів.
- **вперше** визначено ефект позитивного впливу короточасної додаткової обробки перекисом водню за підвищеної до 70 °С температури перед лужно-ферментативним гідролізом, який пояснюється тим, що активні форми кисню, які утворюються в процесі розкладання перекису водню, викликають перекисне окислення протеїнів, внаслідок чого відбувається окислювальна деструкція протеїнів більшою мірою за рахунок розщеплення поліпептидного ланцюга, що підтверджено методом термогравіметрії. Разом з використанням лужної протеази (на відміну від нейтральної протеази) це впливає на підвищення ступеня гідролізу безхромових дублених відходів більше ніж на 20 %, а отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом.
- **отримав подальший розвиток** напрям інтенсифікації процесу лужно-ферментативного гідролізу безхромових дублених відходів залежно від біохімічних властивостей ферментного препарату, що дозволило забезпечити вищий ступінь гідролізу та оптимізувати амінокислотний склад отриманого гідролізату.

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що запропоновані технологічні процеси комплексної переробки колагенвмісних відходів шкіряної та рибопереробної промисловості забезпечать розширення асортименту колагенвмісних матеріалів та можливості їх широкого застосування в різних галузях промисловості, наприклад для виготовлення добрив і кормових домішок або полімерних матеріалів, зокрема ультратонких волокон і нетканих матеріалів на їх основі для медпрепаратів пролонгованої дії.

Розроблена полімерна композиція на основі гідролізату зі шкур свиней для передпосівної обробки насіння ріпаку або кукурудзи (Патент України на корисну модель № 125986). Пройшов виробничі випробування на підприємстві ТОВ «Прилуцький завод – «Білкозин» (підтверджено відповідним Актом впровадження у діяльність підприємства від 9.10.2019 року) і рекомендований до широкого впровадження спосіб переробки недублених відходів шкур великої рогатої худоби для отримання гідролізату колагену для виготовлення полімерної композиції для передпосівної обробки насіння ріпаку. Розроблений спосіб отримання ферментативного гідролізату на основі білків риб (Патент України на корисну модель № 125954). Як відходи риб використовують

нутрощі та обрізки скумбрії, які зазвичай не переробляються через високий вміст жиру.

Розроблення та запровадження технологій переробки колагенвмісних відходів, зокрема рибних нутрощів, сприятиме тому, щоб відходи стали джерелом додаткового прибутку для виробників, одночасно вирішуючи екологічні проблеми і виключаючи додаткові витрати на екологічно безпечне видалення та захоронення відходів.

Визначено, що повна переробка 48,67 тис. т малоцінних рибних відходів, які щорічно утворюються у виробництві риби та рибопродуктів України, потенційно може забезпечити виготовлення близько 33,0 тис. т протеїнової суміші, очікуваний прибуток при цьому становить близько 363,0 млн. грн. Очікуваний комерційний ефект від виробництва протеїнової суміші з малоцінних рибних відходів за вище зазначених умов становитиме близько 244,83 млн. грн.

Практична цінність результатів також полягає у створенні підґрунтя для сталого розвитку промислових підприємств та отримання додаткових соціально-економічних, інноваційно-технологічних ефектів за рахунок появи нових матеріалів на основі похідних колагену, що дозволить утилізувати колагенвмісні відходи, які зазвичай вивозяться на звалище.

Результати дисертаційних досліджень впроваджені в навчальний процес і освітню діяльність кафедри прикладної екології, технології полімерів і хімічних волокон Київського національного університету технологій та дизайну, зокрема використані при підготовці практичних і лабораторних робіт з дисциплін «Основи екології» та «Загальна хімічна технологія», кваліфікаційних робіт магістрів за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному аналізі літератури з даної тематики, створенні експериментальних установок, проведенні експериментальних досліджень, обробці й аналізі одержаних результатів. Формулювання мети, задач та висновків роботи зроблені в співавторстві з науковим керівником проф. Плаван В.П.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались, обговорювались і здобули позитивну оцінку на Національному форумі «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (Київ, 2014-2015 рр.); на Міжнародній науково-практичній конференції «Технології очищення стічних вод і водопідготовка – технічні, біологічні та екологічні аспекти» (Київ, 3-5 грудня 2013 р.); на 5-ій Міжнародній науково-технічній конференції Україно-Польські наукові діалоги «Інтеграція України у європейський науковий простір» (Яремче, 16-19 жовтня 2013 р.); на 4th International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS) (Бухарест, Румунія, 23-25 жовтня 2014 р.); I і II Міжнародних конференціях «Advanced polymer materials and technologies» (м. Київ, Україна, 22-23 жовтня 2015 р., 12-13 жовтня 2017 р.); на щорічній Міжнародній науковій конференції «Baltic Polymer Symposium» (Лауласма, Естонія, 24-26 вересня 2014 р.; Клайпеда, Литва, 21-24 вересня 2016 р.); на Міжнародній конференції «Chemistry and Chemical Technology» (Каунас,

Литва, 25 квітня 2014 р.; Вільнюс, Литва, 28-29 квітня 2016 р.); 6th Freiberg Collagen Symposium (Фрайберг, Німеччина, 14-15 вересня 2016 р.); на Міжнародній конференції «Open Readings» (Вільнюс, Литва, 14-17 березня 2017 р.); На 9th Central European Conference «Fibre – Grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles» (Ліберець, Чехія, 11-13 вересня 2017 р.); на щорічній Всеукраїнській науковій конференції молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (Київ, КНУТД, 2014-2019 рр.).

Публікації на тему дисертації. За темою дисертації опубліковано 27 наукових робіт, з яких 2 статті у зарубіжних наукових виданнях, що індексуються у науково-метричній базі Scopus, 5 статей у наукових фахових виданнях, 2 патенти України на корисну модель, 3 статті у наукових монографіях та 15 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (177 найменування) та 3 додатків. Повний обсяг дисертації 174 сторінки. Дисертація містить 33 таблиці та 23 рисунки. Обсяг основної частини дисертації складає 131 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і задачі дослідження, розкриті наукова новизна і практичне значення одержаних результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист та наведено відомості про апробацію і публікацію результатів досліджень.

У **першому розділі** визначені пріоритетні напрямки використання відходів та побічних продуктів шкіряної і рибопереробної промисловості для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення; проведено теоретичний аналіз сучасного стану розвитку сировинної бази для отримання біоматеріалів на основі похідних колагену. Зроблено висновок про те, що на даний час практично відсутні ефективні технології переробки твердих відходів шкіряної промисловості. Одні технології дуже трудомісткі та енергозатратні, інші – малопродуктивні, внаслідок чого десятки тисяч тон відходів шкіряного виробництва закопуються на звалищах та кар'єрах, чим наноситься велика шкода довкіллю.

Правові аспекти у сфері управління відходами (та їх окремими потоками) представлені в ЄС більше ніж десятьма директивами. З них у список Угоди про асоціацію ввійшли: Директива 2008/98/ЄС про відходи (рамкова); Директива 1999/31/ЄС про захоронення відходів; Директива 2006/21/ЄС про управління відходами видобувної промисловості. Промислові підприємства повинні забезпечувати очищення стічних вод та переробку відходів згідно законодавства ЄС зокрема Регламенту ЄС 1069/2009 та Регламенту Комісії ЄС 142/2011 щодо побічних продуктів тваринного походження та продуктів, не призначених для споживання людьми, оскільки натуральна шкіра та шкури тварин є матеріалами тваринного походження, які використовуються поза межами харчового ланцюга.

У **другому розділі** описано методичний підхід до створення нових екологічно безпечних технологічних процесів переробки колагенвмісних відходів шкіряної та рибопереробної промисловості; наведено характеристику колагену ссавців і риб, як основного предмету дослідження, наведено характеристику методів досліджень отриманих колагенвмісних матеріалів і продуктів на їх основі.

Останніми роками все більшого застосування в шкіряному виробництві отримують технології безхромового дублення, як альтернатива хромовому дубленню. Традиційні методи отримання гідролізатів із твердих шкіряних відходів (хромової стружки) передбачають спочатку дехромовування, а вже потім лужний чи кислотний гідроліз. Однак ці методи для переробки колагенвмісних відходів після безхромового дублення виявляються неефективними. Технології переробки недублених шкіряних відходів відрізняються глибиною дезінтеграції структури: їх можна переробляти зі збереженням волокнистої структури колагену, для чого відходи піддають розділенню на волокна, або зі збереженням молекул колагену, для чого колаген переводять у розчин (колагенові препарати для медицини, колагенові неткані матеріали, плівки). Частину колагенвмісних відходів піддають гідролізу, а продукти гідролізу – різноманітним модифікаціям. Таким чином отримують клей, желатин, кормові добавки.

Основна проблема переробки білоквмісних відходів рибопереробної та харчової промисловості полягає у досить високому вмісті жиру в колагенвмісних відходах промислових риб, що негативно впливає на властивості гідролізатів. Жир піддається процесам окиснення, а це призводить до швидкого псування одержуваного продукту і є джерелом «рибного» запаху.

Отже можна сформулювати основні принципи раціонального використання колагенвмісних твердих відходів: застосовувати глибоку деструкцію лише в тому випадку, коли вичерпані всі можливості використання волокнистої структури; для кожного ступеня деструкції передбачити максимально можливу ступінь модифікації та використання. Варіювання способів отримання білкових гідролізатів дозволяє отримувати продукти із заданими властивостями. Залежно від вмісту амінокислот може бути визначена область найбільш ефективного використання гідролізатів.

Для проведення якісного та кількісного аналізу амінокислотного складу колагенвмісних відходів та отриманого гідролізату використали метод іонно-обмінної рідинноколонкової хроматографії із застосуванням автоматичного аналізатора 339М фірми Microtechna (Czech Republic).

Із використанням термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджували процес термоокиснювальної деструкції колагенвмісних відходів та гідролізату колагену для визначення структурних перетворень колагену дерми внаслідок гідролізу. Динамічний ТГА проводили із використанням деріватографа Паулика-Ердеі.

Визначення вмісту фосфору у шкіряних відходах безхромового дублення за допомогою рентгенфлуоресцентного аналізу проводили із використанням аналізатора X-Supreme 8000 (OXFRORD Instruments).

ІЧ-спектоскопічні дослідження проводили на сучасному універсальному Фур'є – ІЧ-спектрометрі «Specord M-80» (Carl Zeiss Jena, Німеччина).

Математична обробка ІЧ-спектральних смуг поглинання була проведена за програмою «Bandseparation», адаптованою до цього приладу.

Морфологію та діаметри вироблених волокон досліджували за допомогою світлового мікроскопа Biolam-C11. Аналіз діаметра волокна проводили шляхом випадкового підрахунку 100 волокон у експерименті із використанням програмного забезпечення (ImageJ, 1,51 Р). Значення діаметра отриманих волокон статистично аналізували за допомогою програми Minitab-18 (Minitab Inc., США).

Третій розділ присвячений оцінці екологічної небезпеки від забруднення довкілля продуктами розкладу колагенвмісних відходів.

Підприємства шкіряної промисловості належать до високозабруднювальних і токсичних, зокрема через забруднення стічних вод сульфідами, хлоридами, поверхнево-активними речовинами, сполуками хрому, фенолпохідними речовинами; утворення великої кількості твердих колагенвмісних відходів. Підвищення більшістю європейських країн вимог у законодавчих нормах до захисту довкілля змусило шкіряні підприємства дедалі більше використовувати новітні технології у переробці шкіряної сировини та виготовленні шкір. Незважаючи на відсутність спеціального законодавства ЄС щодо шкіряної промисловості, на цей сектор економіки впливають різні заходи регуляції, зокрема ті що стосуються захисту навколишнього середовища, використання тваринних побічних продуктів.

Переробка рибних відходів особливо актуальна, оскільки безпосередньо пов'язана із проблемою екології. Рибні відходи, як і в цілому харчові відходи різного генезису, внаслідок їхнього значного накопичення здатні негативно впливати на стан природних компонентів довкілля та здоров'я людини. Це зумовлено тим, що по-перше, у випадку їх захоронення утворюється так званий звалищний газ, макрокомпонентами якого є метан (CH_4) – 40-60 % та діоксид вуглецю (CO_2) – 30-45 %, присутні домішки сірководню і аміаку, які є парниковими газами, що здатні наносити відчутну шкоду навколишньому середовищу. По-друге, в процесі захоронення їх не можна змішувати із іншими відходами, саме через небезпеку утворення таких небезпечних сполук, як діоксиди. По-третє, розміщення відходів на полігонах спричиняє виведення значних земельних ділянок із господарського обігу. По-четверте, проблема утилізації рибних відходів посилюється тим, що через їх високу вологість, вони здатні швидко загнитися, прокисати, а отже є джерелом розмноження патогенних мікроорганізмів, а також всіляких переносників хвороб – гризунів, тарганів, мух.

Четвертий розділ присвячений технологіям отримання похідних колагену різного ступеня дезінтеграції структури, дослідженням властивостей цих продуктів, визначенню раціональних параметрів отримання гідролізатів колагену.

Розроблення лужно-ферментативного методу отримання колагенових гідролізатів із шкіряних відходів безхромового дублення.

Безхромові колагенвмісні відходи були отримані на шкірзаводі «Чинбар» (м. Київ) шляхом стругання шкіряного напівфабрикату після обробки сполуками фосфонію під час виробничих випробувань технології безхромового

дублення. Визначили, що за хімічним складом колагенвмісні відходи характеризуються достатньо високим вмістом загального азоту і можуть використовуватись для отримання гідролізатів.

Сутність лужно-ферментативного методу отримання колагенових гідролізатів із шкіряних відходів безхромового дублення полягає в тому, що колагенвмісні відходи подрібнюють, зважують, промивають та завантажують в реактор, оснащений мішалкою і паровою сорочкою. Потім до відходів додають воду 1:1, доводять рН суміші до 8 додаванням розчину гідроксиду натрію, додають до суміші панкреатин або лужну протеазу. Гідроліз проводять 6 годин за температури 40°C. Потім концентрованою соляною кислотою доводять рН до 4,5 нагрівають гідролізат до 50 °C і витримують 15-20 хвилин для припинення дії ферменту. Отриману суміш фільтрують, доводять рН до 6,4-6,8 розчином карбонату натрію, переносять суміш в подільну воронку і відстоюють 1 годину для формування шару гідролізату. Після відділення гідролізату від жирового шару (зверху) і баластних речовин (знизу), його упарюють до потрібної концентрації.

Ступінь гідролізу визначали за вмістом загального азоту в кінцевому продукті. Для інтенсифікації процесу гідролізу застосували додаткову обробку перекисом водню за підвищеної до 70 °C температури перед лужно-ферментативним гідролізом. Це дозволяє скоротити тривалість гідролізу до 3-4 годин і сприяє підвищенню ступеня гідролізу (табл. 2).

Позитивний вплив короткочасної обробки перекисом водню на процес гідролізу пояснюється тим, що активні форми кисню, які утворюються в процесі розкладання перекису водню, викликають перекисне окислення білків або їх окислювальну модифікацію, внаслідок чого виникає окиснювальна деструкція білків. Окиснення білка може включати розщеплення поліпептидного ланцюга, модифікацію бічних ланцюгів амінокислот або викликати часткову або повну денатурацію білка.

Таблиця 2 – Вміст загального азоту в гідролізатах колагену

Спосіб отримання гідролізату	Показник, г/л	Тривалість процесу, годин
Лужно-ферментний за витрати ферменту, %		
- нейтральна протеаза 1,25	13,7	6
- нейтральна протеаза 3,0	19,7	6
- лужна протеаза 3,0	21,6	6
Лужно-ферментативний із додатковою обробкою перекисом водню 1,6 % (лужна протеаза 3%)	17,4	3
Лужно-ферментативний із додатковою обробкою перекисом водню 2,0 % (лужна протеаза 3%)	19,2	3
Лужно-ферментативний із додатковою обробкою при підвищеній температурі перекисом водню 2 % (лужна протеаза 3%)	23,5	4

Лужно-ферментативний метод гідролізу за витрати протосубтиліну (нейтральної протеази) 1,25 % забезпечує вміст загального азоту в кінцевому продукті 12-14 г/л, за витрати протосубтиліну 3 % – 19-20 г/л, за умови використання ферментного препарату панкреатину (лужної протеази) в тій же кількості вміст загального азоту збільшується до майже 22 г/л. Лужно-ферментативний метод гідролізу із додатковою обробкою відходів перекисом водню 1,6 % забезпечує вміст загального азоту в кінцевому продукті на рівні 18-19 г/л, збільшення витрати перекису водню до 2% не сприяє значному підвищенню ступеня гідролізу.

Найвищий вміст загального азоту в кінцевому продукті забезпечує лужно-ферментативний метод гідролізу із додатковою обробкою перекисом водню за підвищеної температури з витратою лужної протеази 3%.

За результатами рентгенфлуоресцентного аналізу в гідролізаті вміст фосфору та кальцію знаходяться приблизно на одному рівні, окрім того, спостерігається вміст кремнію, сірки, хлору, що пов'язано із технологічними процесами вичинки шкіри.

Методом іонно-обмінної рідинно-колонкової хроматографії визначали амінокислотний склад фосфонієвої шкіряної стружки (шкіряні відходи безхромового дублення) і отриманого колагенового гідролізату (рис.2).

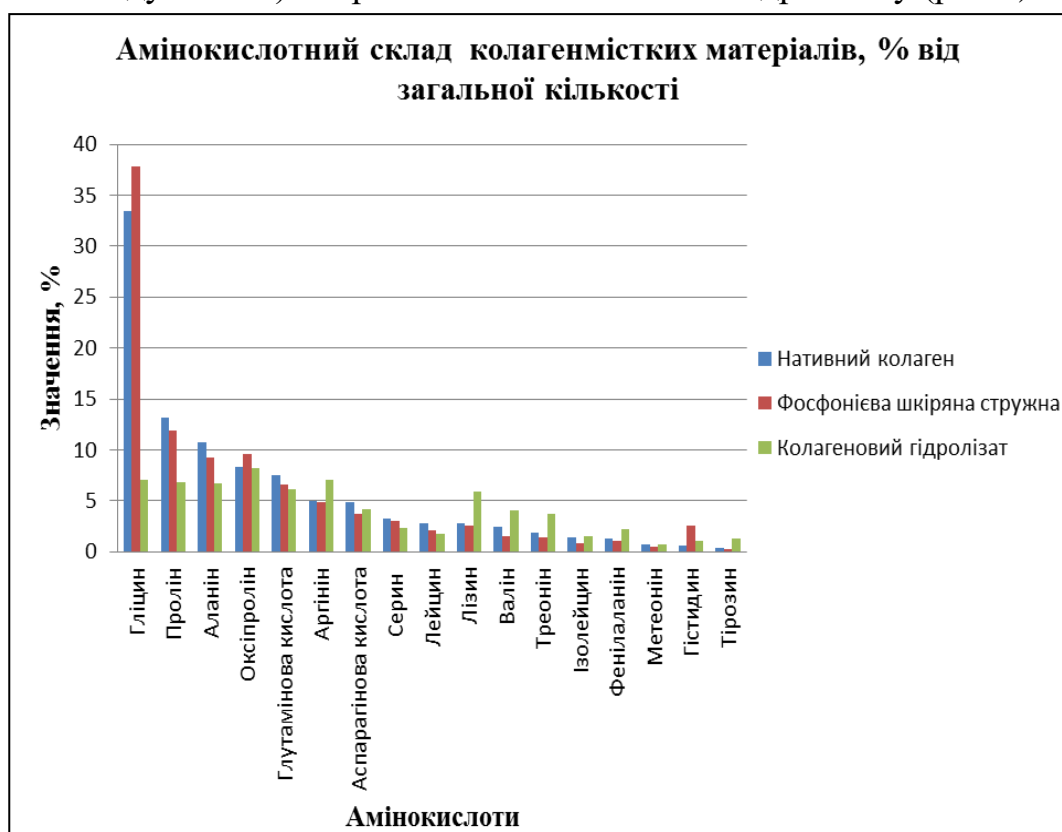


Рис. 2 – Амінокислотний склад фосфонієвої шкіряної стружки та отриманого колагенового гідролізату

Як видно із наведених даних, 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, окрім лізину та аргініну, збереглися такі незамінні

амінокислоти, як (%) валін (4,05) та гістидин (1,02), що є дуже важливою амінокислотою у відгодівлі молодняку тварин; ізолейцин та лейцин (1,55 і 1,77), метіонін (0,68), треонін (3,74), фенілаланін (2,19).

Наявність амінокислот із реакційноздатними групами дає можливість змінювати властивості гідролізатів. Найбільш реакційноздатними групами білка є ті, що містяться в амінокислотах серин (первинна група ОН), гідроксипролін (вторинні-ОН), треонін (вторинний-ОН), тирозин (фенольні ОН), аспарагінова та глутамінова кислоти містять групу -COOH, лізин і аргінін містять аміногрупи. Для хімічної модифікації гідролізатів можна застосувати зшиваючі реагенти, зокрема продукти переробки крохмалю.

За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджували процес термоокиснювальної деструкції колагенвмісних відходів та гідролізату колагену для визначення структурних перетворень колагену дерми внаслідок гідролізу (рис. 3, табл.3).

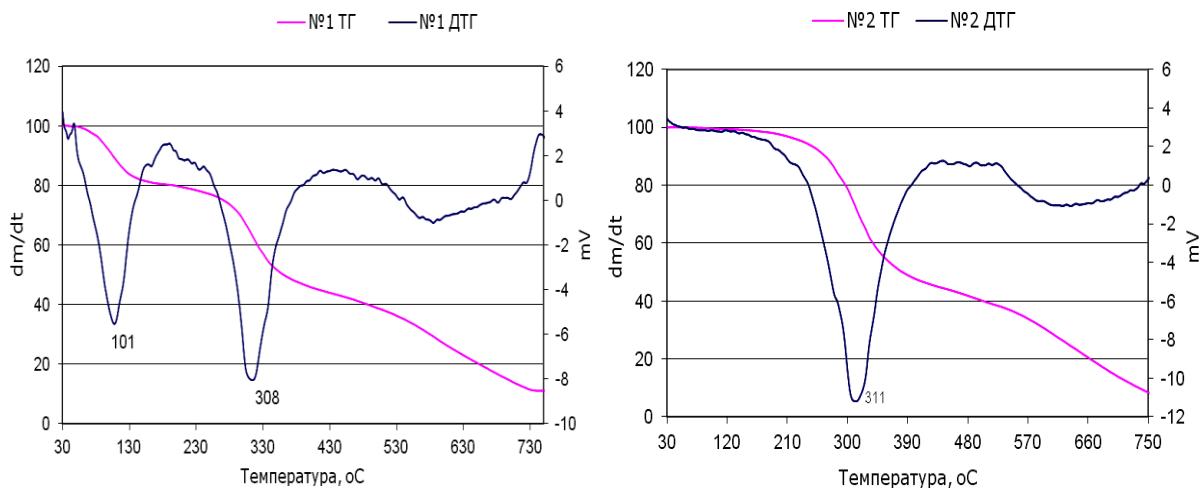


Рис. 3 – Результати термогравіметричних та дифференціально-термічних досліджень зразків: 1) колагенвмісних безхромових відходів; 2) гідролізату колагену за лужно-ферментативним методом.

Виходячи із результатів ТГА можна зробити висновок про те, що термоокиснювальна деструкція колагенвмісних матеріалів є багатостадійним процесом. Найбільші відмінності у термічних характеристиках зразків колагенвмісних продуктів спостерігаються на першій стадії деструкції. Для зразку колагенвмісних відходів перша ендотермічна стадія відповідає процесу видалення вологи. Ця стадія протікає в області температур 56-126 °С і характеризується величиною втрати маси зразка понад 11 %.

Наступні стадії є екзотермічними і полягають у піролітичній декомпозиції та термоокиснювальній деструкції колагенвмісних матеріалів. Друга стадія протікає в області температур 288-347 °С. Втрата маси зразків на цій стадії становить 28-44 %. Максимальна втрата маси зразку 44 % та енергія активації 116 кДж/моль на цій стадії свідчать про руйнування значної кількості зв'язків в структурі колагену. Повна відсутність ендотермічного піку пояснюється утворенням повністю аморфної структури, яка характеризується відсутністю

спіралізованих макромолекул колагену. Це підтверджує попереднє припущення щодо механізму окиснювальної деструкції білку в більшій мірі за рахунок розщеплення поліпептидного ланцюга.

Таблиця 3 – Параметри термоокиснювальної деструкції зразків колагенвмісних продуктів

Зразок	Ендотермічна стадія					Екзотермічна стадія				
	T _{м.ш.} , °C		Δm, %	dΔm/dt, хв ⁻¹	E, кДж/ моль	T _{м.ш.} , °C		Δm, %	dΔm/dt, хв ⁻¹	E, кДж/ моль
	T _n , °C	T _к , °C				T _n , °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			

Таким чином, отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом, а враховуючи присутність азоту і фосфору, може використовуватись для отримання органічних добрив та стимуляторів росту, як кормова домішка у звіроводстві, а після подальшої модифікації як компонент композиційних матеріалів та біополімерів.

Розроблення способу утилізації недублених шкіряних відходів.

У зв'язку із збільшенням обсягу перероблюваної сировини із шкур свиней актуальним залишається розроблення ефективних способів утилізації колагенвмісних відходів свинячих шкур. Кислотно-ферментативний гідроліз проводили в 1 М розчині оцтової кислоти за співвідношення 1 : 3 до шкіряних відходів за температури 75 °C, тривалість гідролізу 4 години. В процесі переробки дублених відходів пропонується додаткове застосування ферментного препарату. Перед кислотною обробкою пропонується знежирення гарячою водою t 40 °C, рідинний коефіцієнт 3, у разі переробки дублених відходів температура попереднього промивання може бути підвищена до 60 °C, після промивання вода зливається. Фермент додавали на початку процесу гідролізу за температури 35 °C. Обробка ферментом Zime SB проводилась 2 години за витрати 0,8-1,2 %, за цей час спостерігалось повне розволокнення шкіряних відходів, після чого температуру підвищували до 50-75 °C і гідроліз тривав далі. Загальна тривалість гідролізу 4-7 годин залежно від параметрів (рис. 4, табл. 4).

Для нейтралізації гідролізату використали розчин карбонату натрію, кінцевий рН гідролізату 6. Консистенція гідролізату колагену густа, однорідна із легким запахом оцтової кислоти.

Тривалість гідролізу впливає на властивості продуктів гідролізу, так за тривалості процесу 6 годин вміст загального азоту вищий за однакових інших умов. Найбільший вміст загального азоту 14,77 г/л спостерігається для варіанту кислотно-ферментативного гідролізу, який здійснювався за витрати ферменту 1,2 % за температури кислотної обробки 70 °C протягом 6 годин.

Таблиця 4 – Отримання колагенових гідролізатів

Варіант	Проведення гідролізу				Вміст загального азоту, г/л
	Витрата ферменту, %	Температура гідролізу, °С		Загальна тривалість обробки, год	
		Кислотного*	Ферментативного**		
1	-	40	-	7	10,87
2	0,8	60	35	6	11,14
3	1,2	60	35	6	11,69
4	0,8	60	40	5	14,32
5	1,2	60	40	5	12,30
6	0,8	70	35	6	13,85
7	1,2	70	35	6	14,77
8	0,8	70	40	4	11,84
9	1,2	70	40	4	12,33

Примітка:

*1М розчин оцтової кислоти при співвідношенні 1 : 3 до шкіряних відходів;

** Фермент Zime SB.

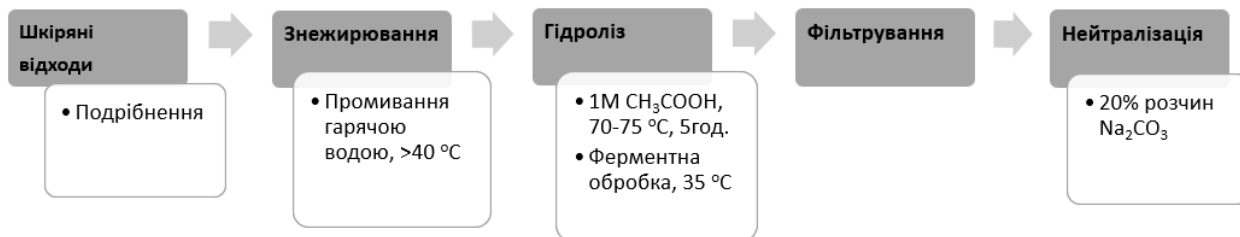


Рис. 4 – Схема отримання гідролізату із недублених шкіряних відходів

Розроблення способу отримання гідролізатів рибного колагену. Основним недоліком традиційних методів отримання гідролізатів рибного колагену із використанням суто кислот або лугів різних концентрацій є повна деструкція таких незамінних амінокислот як триптофан, цистеїн, часткова деструкція тирозину і треоніну. Застосування ферментної технології оброблення білка в процесі переробки риби, робить можливим виготовлення низки харчових інгредієнтів або промислових продуктів для широкого вжитку.

Для отримання гідролізатів із відходів від розбирання скумбрії використали лужно-ферментативні та кислотно-ферментативні методи. Ступінь гідролізу визначали за вмістом загального азоту в кінцевому продукті. Для проведення кислотно-ферментативного гідролізу використали ферментний препарат Zime SB: активність 1500 од/г, оптимальний рН=3,5-6,5; для лужно-ферментативного гідролізу використали лужну протеазу.

Для інтенсифікації процесу гідролізу застосували додаткову обробку перекисом водню. На жаль у випадку рибних відходів така обробка виявилась не ефективною, хоча вміст загального азоту в кінцевому продукті становив 15,4 г/л, але неприємний запах продукту ще більше підсилювався в результаті утворення перекисних сполук через часткове окиснення жиру. Таким чином технологія утилізації відходів скумбрії передбачає такі стадії:

1. промивання водою за температури не вище 15 °С для видалення забруднюючих і консервуючих речовин;

2. лужна обробка для видалення водорозчинних білків (альбумін, глобулін) та омилення жирів в розчині NaOH 2% мас.ч. за температури 38-40°C;
3. кислотний гідроліз в розчині CH₃COOH 0.1M за температури 40-45 °C;
4. сепарація за температури 40-45 °C;
5. рафінація із використанням 2% розчину хітозану у оцтовій кислоті.

Технологічні особливості отримання продуктів гідролізу рибних відходів та їх характеристика наведені в табл. 5.

Спостерігається високий вміст мінеральних речовин та сухого залишку в продуктах гідролізу, які не промивались додатково лугом, обумовлений вмістом хлориду натрію, що використовувався для консервування риб'ячих тельбухів. Зменшення тривалості промивки лугом з 24 до 1,5 годин призводить до несуттєвого збільшення кількості мінеральних речовин в кінцевому продукті (варіант 4). Збільшення тривалості кислотно-ферментативного гідролізу позитивно впливає на якість кінцевого продукту, вміст загального азоту підвищується і становить 14,3 г/л.

Таблиця 5 – Технологічні особливості отримання продуктів гідролізу рибних відходів

Варіант	Промивання лугом	Проведення гідролізу				Вміст загального азоту, г/л
		лужний	ферментний	кислотний	обробка перекисом водню	
1	–	+	+	–	–	12,2
2	–	+	+	–	+	15,4
3*	+	–	+	+	–	11,2
4**	+	–	+	+	–	14,3

* Тривалість промивки лугом 24 години на постійному об'ємі.

** Тривалість кислотно-ферментативного гідролізу становила 4 години при 40 °C та 8 год при кімнатній температурі. Тривалість промивання лугом зменшена до 1,5 години. Луг дозували в 3 прийоми через 30 хвилин.

Як видно із наведених на рис. 5 даних, в результаті гідролітичного розкладання рибного колагену кількість основних амінокислот збільшується внаслідок розриву пептидних зв'язків, вміст аргініну підвищується до 9,59 %.

В рибному колагеновому гідролізаті вміст таких незамінних амінокислот як валін (2,63 %), гістидин (1,37 %), який є дуже важливою амінокислотою у відгодівлі молодняку тварин; ізолейцин і лейцин (1,72 і 5,04 %), метіонін (2,03 %), треонін (3,92 %), фенілаланін (2,84%) вищий, ніж в колагеновому гідролізаті зі шкур ВРХ.

Таким чином, розроблений спосіб утилізації колагенвмісних відходів від розбирання скумбрії для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення передбачає кислотно-ферментативний гідроліз відходів у поєднанні із попереднім промиванням лугом для видалення водорозчинних білків.

Отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом, може використовуватись для отримання органічних добрив та стимуляторів росту, як кормова домішка у звіроводстві, а після подальшої модифікації як компонент композиційних матеріалів і біополімерів.

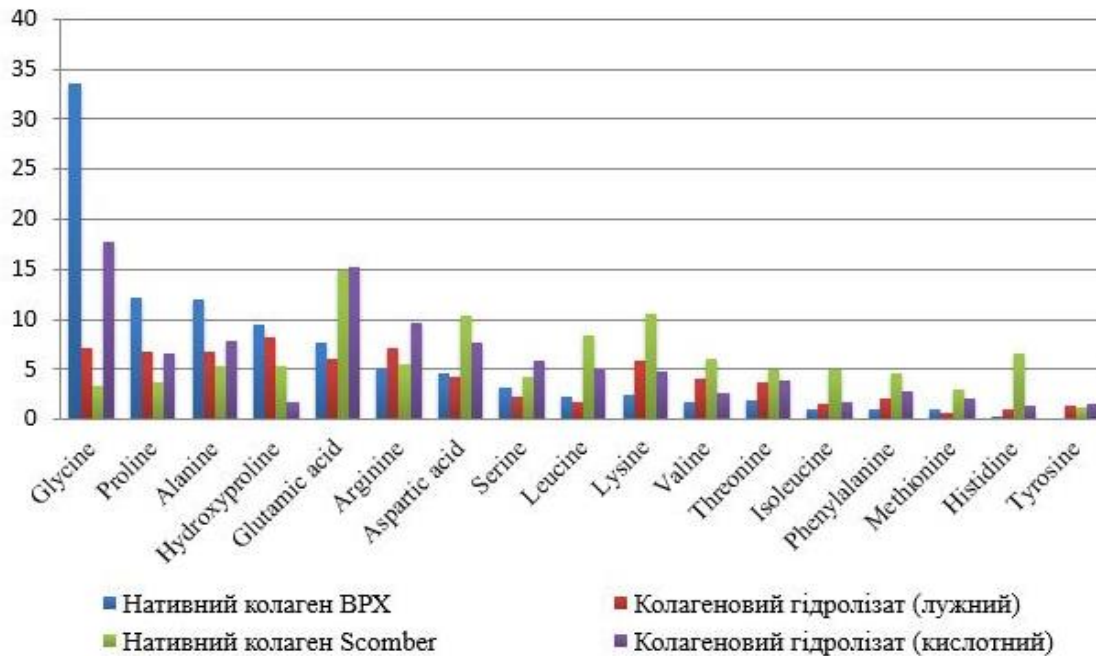


Рис. 5 – Амінокислотний склад отриманого колагенового гідролізату

У п'ятому розділі запропоновано екологічно-орієнтовані технології використання отриманих похідних колагену у різних галузях промисловості. Зокрема, досліджено можливості застосування білкових гідролізатів, отриманих із відходів шкіри, у складі полімерної композиції для передпосівної обробки насіння різних сільськогосподарських культур з метою підвищення їх швидкості росту та урожайності.

Досліджували можливість створення полімерної композиції для передпосівної обробки зерна, що містить полімерний плівкоутворювач та біологічно активну речовину, причому як плівкоутворювач вибрано натрієву сіль карбоксиметильованого крохмалю, а як біологічно активну речовину та джерело азотовмісних добрив вибрано продукт, отриманий в результаті кислотного гідролізу недублених відходів шкур свиней (голинної обрізі свинячих шкур).

Для формування композиції використовували приготовлений гідролізат у суміші з 10% розчином крохмалю звичайного та модифікованого у співвідношенні частки гідролізату до частки крохмалю в таких пропорціях як 1:1, 1:3 та 3:1 (табл. 6).

Таблиця 6 – Результати визначення фізико-механічних властивостей плівок

Варіант	Співвідношення компонентів в плівці		Товщина плівок, мм	Межа міцності плівки при розтягуванні (σ_p), МПа	Відносне видовження при розтягуванні (ϵ_p), %
	Крохмаль/ крохмаль модифікований	Кислотний гідролізат не дублених відходів шкур свиней			
1	3	1	1,2	0,20	90
2	1	1	1,3	0,67	80
3	1	3	1,2	1,62	74
4	3	1	1,1	0,49	77
5	1	1	1,4	1,57	86
6	1	3	1,2	2,03	92

В результаті визначення фізико-механічних властивостей плівок встановлено, що межа міцності плівок із збільшенням вмісту гідролізату колагену підвищується, причому межа міцності плівки на основі крохмалю модифікованого вище, ніж для плівки на основі крохмалю не модифікованого.

Визначалася розчинність у воді зразків плівок отриманих методом поливу (рис. 6). Ймовірно за рахунок модифікації крохмалю створюються нові можливості для хімічної взаємодії із функціональними групами колагену, що призводить до зменшення здатності плівки до набухання що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

У фотоелектроколориметричному дослідженні вивільнення крохмалю немодифікованого, спостерігається прямо пропорційна залежність вивільнення крохмального компонента від масової частки крохмалю в плівці (рис. 7).

У дослідженні вивільнення модифікованого крохмалю спостерігається різке зниження показника. Зі збільшенням частки гідролізату в плівці на основі крохмалю модифікованого вивільнення крохмального компонента підвищується. В той же час, за максимальної частки крохмалю модифікованого у композиції (75%) спостерігається його блокування, ймовірно через частково заблоковані гідрофільні групи в результаті модифікації періодатом.

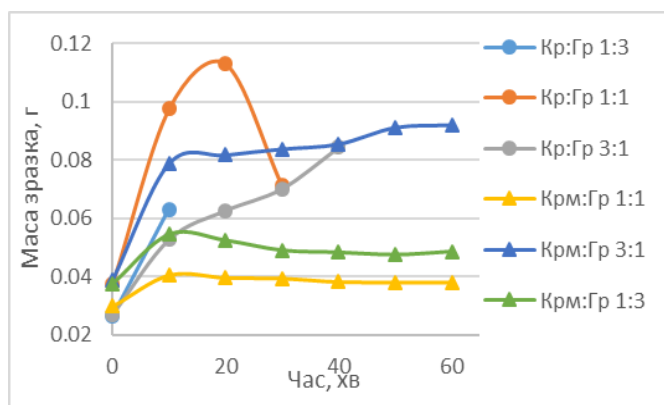


Рис. 6 – Розчинність зразків плівки у воді

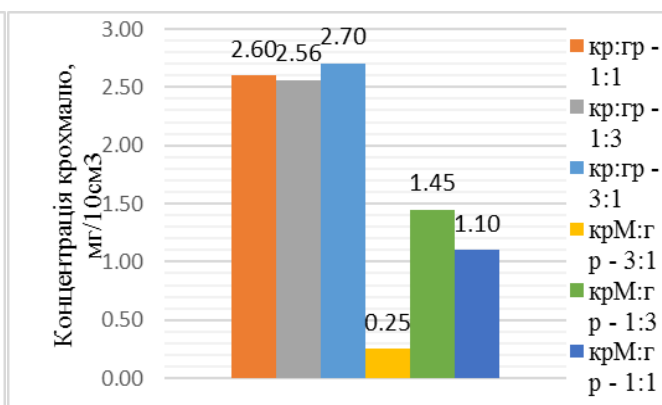


Рис. 7 – Вивільнення крохмального компонента плівок

Тобто одночасна присутність у плівці білкового гідролізату та модифікованого крохмалю забезпечує пролонгований ефект вивільнення крохмального компоненту. Це забезпечить поступове розчинення плівки на поверхні насіння і вивільнення поживних речовин, що сприятимуть ефективному його пророщуванню.

В результаті ІЧ спектроскопічних досліджень визначили, що найбільші зміни спостерігаються в високочастотній області спектру (табл. 7). Зокрема якщо порівняти ІЧ спектри плівок з крохмалю немодифікованого і модифікованого із однаковою кількістю колагенового гідролізату, то спостерігається зменшення площі піків відносних смуг поглинання 3426-3429-3432-3435-3432 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням груп $-\text{OH}$ і $-\text{NH}$, 1649-1651-1654-1661-1651 cm^{-1} , які відповідають деформаційним коливанням групи $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ (Амід I), 1552-1567-1560-1568 cm^{-1} , які відповідають області Амід II ($\delta\text{NH} + \nu\text{CN}$). Це може свідчити про участь вказаних груп в утворенні хімічних зв'язків між компонентами плівки. Насамперед між аміногрупами, які є в гідролізаті колагену і гідроксильними групами крохмалю.

Таблиця 7 – Площа піків відносних смуг поглинання за рівнянням Гауса

Крохмаль+гідролізат		Оптична густина, D_i/D_s (за площами піків)			
Група атомів	Частота коливання, cm^{-1}	Кр-Гр 1:1	Кр-Гр 3:1	Крм-Гр 1:1	Крм Гр 3:1
νNH νOH	3426-3429-3432-3435-3432	215	233	168	155
Амід I, $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	1649-1651-1654-1661-1651	116	81	102	70
Амід II, $\delta\text{NH} + \nu\text{CN}$	1552-1567-1560-1568	57	52	30	29
$(\text{C}-\text{O}-\text{C}) \nu$, δOH	778-778-766-779-794	7	6	19	21
$\delta\text{C}=\text{O}$, $(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	564-574-570-580	12	31	58	87

Полімерну композицію для передпосівної обробки готують наступним чином. В реактор-автоклав на 1л з мішалкою заливають 45 г води і за умови постійного перемішування за температури 35-40°C додають, г: карбоксикрину С – 12,5; гідролізату колагену – 37,5; гліцерину – 5. Після розчинення і гомогенізації в реактор завантажують 100 г насіння ріпаку, перемішують і відстоюють. Надлишок розчину декантують в окрему ємкість, а оброблене зерно залишають до повного висихання за температури 20-30°C. Після висушування оброблене насіння ріпаку готове до висадки в землю для пророщення.

Введення до складу полімерної композиції гідролізату колагену як джерела азоту підвищує стимулюючу дію полімерної композиції для передпосівної обробки зерна. У разі використання білкового гідролізату із шкіряних відходів безхромового (фосфонієвого) дублення полімерна композиція збагачується ще й фосфорвмісними сполуками, що підвищує ефективність передпосівної обробки насіння.

Розроблення технології отримання біосумісних полімерних нановолокнистих нетканих матеріалів методом електроформування. Розроблена технологія отримання біосумісних полімерних нановолокнистих нетканих матеріалів методом електроформування капілярного типу, визначено

основні параметри електроформування та морфологічні характеристики одержаних волокон, основні напрямки їх застосування.

У роботі досліджено використання 10 % розчинів полівінілового спирту (ПВС) та полівінілацетату (ПВА) із додаванням гідролізатів колагену (ГК), отриманих з недублених шкіряних відходів, для отримання біосумісних нановолокнистих нетканих матеріалів, методом електроформування за капілярною технологією для застосування в медицині як покриття для ран. Склад композицій для електроформування волокон за участі похідних колагену наведений в табл. 8.

Таблиця 8 – Склад композицій для електроформування волокон за участі похідних колагену

Варіант	ПВА/ПВС	Гідролізат колагену/ желатин	Відстань між електродами, см	Формуюча здатність
1	9	1	9-10	+
2	8	2	10-12	+
3	7	3	10	+
4	6	4	9	±
5	5	5	9-10	-

Під час використання співвідношення частки полімерів до похідних колагену як 6:4 та 5:5 відповідно відбувається недостатнє електроформування, зокрема волокна є занадто короткі і не розділялись на мікрволокна навіть після зменшення відстані між електродами до 9 см. Композиції, що містять желатин, були реологічно нестабільними (відбувається гелеутворення), температура 25-30 °С є занадто низькою, щоб підтримувати їх стабільними та рідкими. Більша в'язкість спричиняє краплеутворення.

Концентрація розчину полімеру впливає на утворення струменю та його щільність, морфологію електросформованих волокон та їх середній діаметр. Порівняння гідролізатів колагену та желатину щодо здатності до волокнуутворення та умов процесу електроформування показало, що гідролізати колагену забезпечують утворення практично бездефектних волокон без крапель і потовщень на відміну від композицій на основі желатину, через погано дисперговані розчини та нестабільну в часі в'язкість (рис. 8).

Спостерігаються волокна високої щільності у випадку як додавання желатину, так і гідролізатів колагену за співвідношення 7:3 – ПВА:гідролізат/Желатин і ПВС:гідролізат/Желатин. Включення гідролізатів колагену у композицію не тільки зменшує середній діаметр волокон, але й зменшує розподіл діаметру сформованих волокон з 0,748 мкм для ПВА/ПВС:Желатин до 0,655 мкм та 0,565 мкм для ПВА:гідролізат колагену і ПВС:гідролізат колагену, відповідно. Показано, що матеріали на основі полівінілового спирту, що містять гідролізат колагену, мають 38 % волокон діаметром до 0,500 мкм, а на основі полівінілацетату – 26 %.

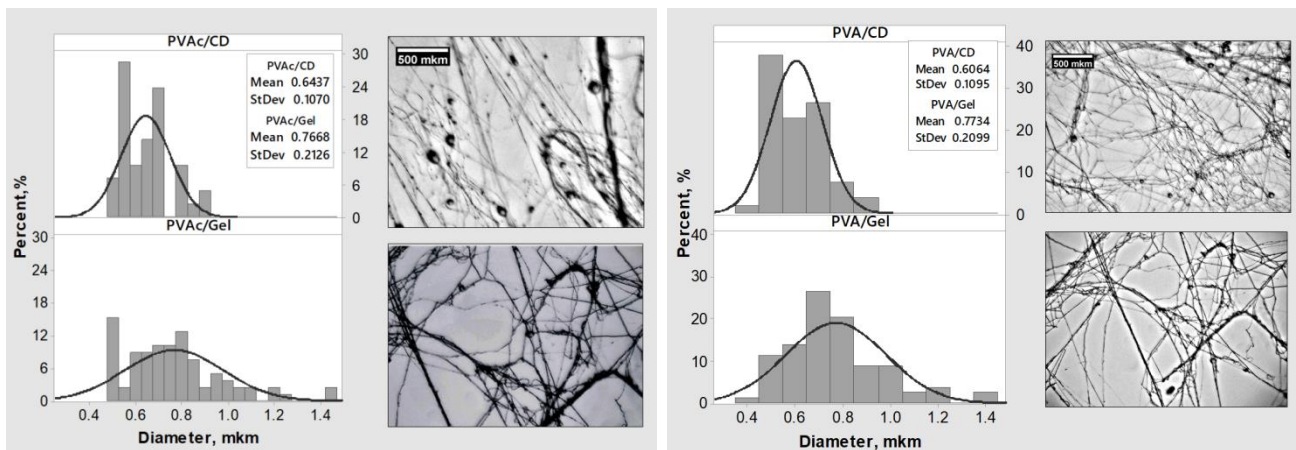


Рис. 8 – Визначення розмірних характеристик волокон ПВС/Кг або Желатин, ПВА/Кг або Желатин у співвідношенні 7:3

Застосування похідної колагену дозволяє розширити сферу застосування отриманих нетканих полімерних матеріалів завдяки широкому діапазону реакційноздатних груп колагену та їх поєднанню із іншими модифікаторами, такими як ліки, вітаміни, антиоксиданти тощо.

Еколого-економічна оцінка технології одержання колагенового гідролізату із малоцінних відходів рибпереробки.

Запровадження технології повної переробки рибних відходів сприятиме отриманню сумарного економічного ефекту, що складатиметься із комерційного ефекту від продажу нового продукту (протеїнової суміші) та екологічного ефекту. Зважаючи на особливості та вимоги до утилізації рибних відходів, екологічний ефект від запропонованої технології, запропоновано розраховувати як суму витрат безпосередньо на утилізацію (V_y), логістичних витрат на зберігання та транспортування відходів ($V_{л}$), витрат на послуги еколога ($V_{п}$), а також екологічного збору для цієї категорії відходів (E_3):

$$E_{\text{еколог.}} = V_y + V_{л} + V_{п} + E_3$$

В 2019 році українськими компаніями-імпортерами було ввезено 394 000 тон риби та морепродуктів, загальною вартістю 750 млн. доларів США. Згідно статистичних даних Державного комітету статистики України, загальний власний видобуток риби у 2019 році склав 92,7 тис. т. Отже доступний для переробки на внутрішньому ринку загальний обсяг риби становив 486,7 тис. т.

За оцінками спеціалістів 10% від цього обсягу складають саме малоцінні відходи (нутрощі риб), які на сьогоднішній день не переробляються. Таким чином, загальний обсяг відходів, що створюють екологічне навантаження на навколишнє середовище у зазначеному періоді, становив *близько 48,67 тис. т.* За попередніми розрахунками сумарний екологічний ефект, що може бути отриманий вітчизняними рибпереробними підприємствами становитиме 51 млн. грн. на рік за умови збереження обсягів видобутку та переробки риби.

У результаті повної переробки малоцінних рибних відходів за розробленою технологією може бути отриманий новий продукт – протеїнова суміш, яка не має ринкових аналогів, але за своїми якісними параметрами може розглядатися як продукт близький до рибного борошна та желатину.

Загальні витрати на повну переробку рибних відходів за зазначеною технологією потребують лише витрат на сировину, матеріали, паливо та амортизацію обладнання і становлять 118,17 млн. грн. Повна переробка 48,67 тис. т малоцінних рибних відходів, які щорічно нагромаджуються у виробництві риби та рибопродуктів України, потенційно може забезпечити виготовлення близько 33,0 тис. т протеїнової суміші, що при ціні в 11000 грн./т даватиме загальний дохід близько 363 млн. грн. Комерційний ефект виробництва протеїнової суміші із малоцінних рибних відходів за вище зазначених умов може становити близько $363 - 118,17 = 244,83$ млн. грн.

Таким чином, враховуючи особливості законодавства, ціни та масштаби внутрішнього ринку, загальний річний економічний ефект від переробки рибних відходів в Україні може складати близько:

$$E_{\text{заг}} = E_{\text{комерц.}} + E_{\text{еколог.}} = 244,83 \text{ млн. грн.} + 51,85 \text{ млн. грн.} = 296,68 \text{ млн. грн.}$$

Додатковий ефект від запровадження представленої технології повної переробки малоцінних рибних відходів може дати експорт протеїнової суміші на міжнародний ринок.

ВИСНОВКИ

1. З ціллю забезпечення екологічної безпеки від неконтрольованого нагромадження колагенвмісних малоцінних відходів рибопереробної промисловості, безхромових дублених і не дублених відходів шкіряної промисловості вперше проведені комплексні дослідження та запропоновані перспективні напрямки їх повторного використання, зокрема у сільському господарстві для передпосівної обробки насіння, відгодівлі молодняку, у фармацевтичній промисловості (ультратонкі волокна і неткані матеріали на їх основі для медпрепаратів пролонгованої дії).

2. Визначені перспективні напрямки поводження із твердими промисловими відходами у відповідності із екологічним законодавством України та Євросоюзу. Зроблено висновок про те, що одержання гідролізатів із колагенвмісних відходів різних галузей промисловості із збалансованим амінокислотним складом є передумовою для ефективного використання отриманих продуктів у тваринництві, сільському господарстві, харчовій і фармацевтичній промисловості. Варіювання способів отримання білкових гідролізатів дозволяє отримувати продукти із заданими властивостями.

3. Визначений ефект позитивного впливу короткочасної додаткової обробки перекисом водню за підвищеної до 70 °C температури перед лужно-ферментативним гідролізом, який пояснюється тим, що активні форми кисню, які утворюються в процесі розкладання перекису водню, викликають перекисне окислення протеїнів, внаслідок чого відбувається окислювальна деструкція протеїнів більшою мірою за рахунок розщеплення поліпептидного ланцюга, що підтверджено методом термогравіметрії. Разом з використанням лужної протеази це впливає на підвищення ступеня гідролізу безхромових дублених відходів більше ніж на 20 %, а отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом.

4. Встановлено, що за витрати ферментного препарату Zime SB 1,2 % для варіанту кислотно-ферментативного гідролізу шкіряних не дублених

відходів, який здійснювався за температури кислотної обробки 70 °С протягом 6 годин спостерігається найбільший вміст загального азоту 14,77 г/л.

5. Доведено що введення гідролізату колагену із недублених відходів до складу полімерної композиції для передпосівної обробки насіння підвищує її стимулюючу дію за рахунок додаткового джерела азоту. У разі використання білкового гідролізату із шкіряних відходів безхромового (фосфонієвого) дублення полімерна композиція збагачується ще й фосфорвмісними сполуками, що підвищує ефективність передпосівної обробки насіння.

6. Встановлено принципову можливість використання колагенового гідролізату як компонента суміші на основі крохмалю модифікованого для отримання біосумісних полімерних нетканих матеріалів методом електроформування. Визначені технологічні параметри електроформування за участю колагенового гідролізату у складі композиції. За допомогою лабораторної установки капілярного електроформування волокон із напруженою електричного поля 30 кВ отримані біосумісні неткані матеріали з полівінілацетату та полівінілового спирту. Встановлено, що оптимальна відстань між електродами становить 10-12 см. Діаметр отриманих волокон від 0,9 до 6,6 мкм.

7. Розроблений спосіб отримання ферментативного гідролізату на основі білків риб. За допомогою методу іонообмінної рідинно-колункової хроматографії встановлено, що отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом, може використовуватись для отримання органічних добрив і стимуляторів росту, як кормова домішка у звіроводстві, а після подальшої модифікації - як компонент композиційних матеріалів і біополімерів

8. Запропоновано підходи до оцінки екологічного, економічного та комерційного ефектів від впровадження технологій отримання протеїнового концентрату з колаген містких відходів харчової промисловості. Проведено аналіз світового та вітчизняного ринку споживання риби та рибної продукції населенням за останній період та на його основі кількісно оцінено обсяги відходів рибпереробного виробництва України. На основі кількісних параметрів нової технології отримання протеїнового концентрату розраховано очікуваний комерційний ефект від ринкової реалізації протеїнової суміші, що отримується внаслідок повної переробки рибних відходів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Koliada M.** Problems of efficient processing and use of collagen-containing materials / M. Koliada, V. Plavan // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Volume 87. – Issue 1. – 43-49. **Scopus**
2. **M. Koliada, O. Ishchenko, V. Plavan, V. Bessarabov.** Characterisation of Electrospun Fibers made of PVA or PVAc and Collagen Derivative / Vlakna a Textil. – 2018.– №.2(25) – С. 48-51. **Scopus**
3. Плаван В.П., Ковтуненко О.В., **Коляда М.К.** Отримання колагенових гідролізатів із безхромових дублених відходів шкіряного виробництва / Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – №1. – С. 31-34

4. М.К. Коляда, В.П. Плаван, В.З. Барсуков. Властивості колагенового гідролізату, отриманого із безхромових шкіряних відходів / Вісник КНУТД. – 2014. – № 2 (76). – С. 11-16.
5. Паливода О.М., Плаван В.П., **Коляда М.К.** Еколого-економічна оцінка технологій отримання протейінового концентрату з колагенвмісних відходів харчової промисловості / Вісник Житомирського національного агро-екологічного університету. – 2015. – № 1 (48), т. 2. – С. 215–225.
6. Розробка методу утилізації колагенвмісних відходів рибопереробної промисловості / **Коляда М.К.**, Плаван В.П., Сафранов Т. А., Мельник К.С. // Вісник КНУТД. Технічні науки. – 2016. – №2 (96). – С. 177-182.
7. **Коляда М.К.**, Плаван В.П. Рациональне використання вторинних продуктів тваринного походження відповідно до екологічного законодавства України та Європейського Союзу / Екологічні науки. – 2019. – №3 (26). – С. 25-30.
8. Спосіб отримання ферментативного гідролізату на основі білків риб: пат. 12954 Україна : МПК А23J1/04, А23J3/34, А23K10/22, А23L33/18 / В. П. Плаван, **М. К. Коляда.** – № u201800646; заявл. 23.01.2018; опубл. 25.05.2018, Бюл. № 10.
9. Полімерна композиція для передпосівної обробки насіння: пат. 125986 Україна : МПК А01С1/00 / В. П. Плаван, О. В. Іщенко, І. О. Ляшок, **М. К. Коляда.** – № u201801115; заявл. 06.02.2018; опубл. 25.05.2018, Бюл. № 10.
10. **Коляда М.К.**, Плаван В.П., Комановська К. Колагенвмісні відходи харчової та легкої промисловості як сировина для отримання біоматеріалів / Перспективні полімерні матеріали та технології: монографія / укладачі Плаван В.П., Барсуков В.З., Резанова Н.М., Баула О.П., за заг. ред. Плаван В.П. – Київ: КНУТД, 2015. – С. 298-304.
11. **Koliada M.**, Plavan V., Ishchenko O., Portian N., Chepok A. Electrospun fibers made of PVA or PVAc and collagen derivative Advanced polymer materials and technologies: theory and practice: monograph / V. P. Plavan, I. O. Liashok, O. V. Ishchenko; edited by V. P. Plavan. – Kyiv.: KNUTD, 2018. – С. 177-181.
12. V. Plavan, **M. Koliada**, V. Barsukov. Obtaining and testing Useful Components from Wet White Leather Waste / Materials in leather industry: safety and environment protection / T. Sadowski, P. Olszewski. – Krakow: Instytut Przemyslu Skorzanego, 2014. – 228-234.
13. Плаван В.П., Тарасенко Н.В., **Коляда М.К.** Використання відходів харчової та легкої промисловості для отримання біодеградабельних композитів різного призначення / Збірник тез доповідей Національного форуму “Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології», 4–7 листопада 2014 р., м. Київ. – К.: Центр екологічної освіти та інформації. – С 88-91.
14. Плаван В.П., Паливода О.М., **Коляда М.К.** Еколого-економічна оцінка технологій утилізації відходів харчової промисловості / Збірник тез доповідей Національного форуму “Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології», 10-11 листопада 2015 р., м. Київ. – К.: Центр екологічної освіти та інформації. – С 61.

15. **Koliada Maksym.** The problem of collagen-containing liquid and solid tannery wastes and ways of it solution / Тези Міжнародній науково-практичній конференції «Технології очищення стічних вод і водопідготовка – технічні, біологічні та екологічні аспекти», присвяченій пам'яті професора В. Свентославського, 3-5 грудня 2013 р., м. Київ, НТУ КПП.
16. **М. К. Коляда, В. П. Плаван.** Розробка технології переробки шкіряних відходів для отримання колагенвмісних матеріалів з прогнозованими властивостями / Тези доповіді Міжнародної науково-технічної конференції V Україно-Польські наукові діалоги "Інтеграція України у європейський науковий простір", 16-19 Жовтня 2013, Яремче (Українські Карпати).
17. V. Plavan, O. Kovtunenکو, **M. Koliada.** Extraction of Collagen from Phosphonium Tanned Leather Waste and Research of its Properties [Електронний ресурс] / Abstract for 2013 CAS-TWAS Symposium on Green Technology (SGT2013), October 20-23, 2013 (Beijing, China). – USB Flash Drive 8 GB.
18. Plavan V., **Koliada M.**, Chen W., Barsukov V. Extraction of collagen from fish waste and determination of its amino acid composition / Proceedings of the 4rd International conference on advanced materials and systems (Bucharest, Romania, 23th-25th Oct. 2014) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest: ICPI, 2014. – P. 267-272.
19. Plavan V., **Koliada M.**, Beleska K. Collagen-based fish waste as a source for the preparation of biopolymeric materials // Program and proceeding of Baltic Polymer Symposium-2014, (Laulasmaa, Estonia, 24-26 Sept. 2014) / Tallinn University of Technology. – Laulasmaa, 2014. – P. 154. **Scopus**
20. **Koliada M.**, Plavan V., Valeika V. Properties and application of Collagen derivatives obtained from Fish by-products // Chemistry and Technology: Proceedings of the International Conference Chemistry and Chemical Technology, 25 Apr. 2014 / Kaunas University of Technology. – Kaunas, 2014. – P. 307-310.
21. **Koliada M.**, Plavan V., Savchenko B. Properties of collagen-based waste/polyethylene thermoplastic blends // Program and proceeding of Baltic Polymer Symposium-2015, (Klaipeda, Lithuania, 21-24 Sept. 2016) / Kaunas University of Technology. – Kaunas, 2016. – P. 112.
22. Ishchenko O., **Koliada M.**, Plavan V. Starch-based biodegradable films behavior affected by collagen derivatives incorporation // Open Readings 2017, (Vilnius Lithuania, 14-17 Mar. 2017) / Vilnius University. – Vilnius, 2017. – P. 268.
23. **Koliada M.**, Plavan V., Komanovska K. Collagen derivatives application for biodegradable film formation // Book of abstracts of the International Conference of Lithuanian Society of Chemistry and Chemical Technology, 28-29 Apr. 2016 / Lithuanian Academy of Science. – Vilnius, 2016. – P. 256.
24. **Koliada M.**, Plavan V., Ishchenko O. More efficient use of collagen derivatives from tannery and fish waste // Proceedings of 6th Freiberg Collagen Symposium, (Freiberg, Germany, 14-15 Sept. 2016) / Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) gGmbH. – Freiberg, 2016. – P. 22-23.
25. **Koliada M.**, Ishchenko O., Plavan V., Bessarabov V. Characterisation of electrospun fibers made of PVA or PVAc and collagen derivative / Book of Abstracts of 9th Central European Conference: Fibre-Grade Polymers, Chemical

- Fibers and Special Textiles, (Liberec, Czech Republic, 11-13 Sept. 2017) / Technical University of Liberec. – Liberec, 2017. – P. 131.
26. К. Комановська, К. С. Мельник, **М. К. Коляда**. Полімерні біорозкладні матеріали, зарубіжний досвід і вітчизняні перспективи / Тези доповідей XV Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів "Наукові розробки молоді на сучасному етапі". Т. 1 : Секція "Нові наукомісткі технології виробництва матеріалів, виробів широкого вжитку та спеціального призначення" : 28-29 квітня 2016 р. — К.: КНУТД, 2016. – С. 262-263.
27. Розробка та дослідження композиції для отримання плівок медичного і сільськогосподарського призначення / Н. О. Портян, А. Чепок, **М. К. Коляда**, В. П. Плаван // Наукові розробки молоді на сучасному етапі : тези доповідей XVI Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених та студентів (27-28 квітня 2017 р., Київ). – Т. 2: Мехатронні системи і комп'ютерні технології. Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища. – К.: КНУТД, 2017.– С. 504-505.

Особистий внесок автора у роботах, які опубліковані у співавторстві: [2, 5, 14, 15] – участь у виконанні теоретичних та експериментальних досліджень; [9-10] – патентний пошук, підготовка заявок на корисну модель, [1, 3, 4, 6, 8, 11, 16-22, 24, 25] – постановка завдання, проведення експериментів, аналіз отриманих результатів; [7, 12, 13, 26-27] – аналіз експериментальних даних, формулювання висновків.

АНОТАЦІЯ

Коляда М.К. Створення комплексних екологічно безпечних технологічних процесів переробки колагенвмісних відходів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека (101 – екологія, галузь знань 10 – природничі науки). Національний університет “Львівська політехніка», Львів, 2021.

Дисертація присвячена удосконаленню існуючих, створенню нових комплексних екологічно безпечних технологічних процесів переробки колагенвмісних відходів шкіряної і рибопереробної промисловості для отримання біоматеріалів із прогнозованими властивостями, що забезпечує зменшення шкідливих викидів у навколишнє середовище.

Визначені пріоритетні напрямки використання відходів та побічних продуктів шкіряної і рибопереробної промисловості для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення. Показані особливості переробки та утилізації колагенвмісних відходів шкіряної і рибопереробної промисловості для одержання похідних колагену. Проведені фізико-хімічні дослідження одержаних колагенвмісних матеріалів за допомогою рідинної колонкової хроматографії, ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного і рентгенфлуоресцентного аналізу. Розроблені технологічні процеси комплексної переробки і модифікації колагенвмісних матеріалів для створення біорозкладних плівкових, волокнистих

матеріалів методом електроформування чи застосування у сільському господарстві для захисної обробки насіння. Проведена еколого-економічна оцінка технологій утилізації колагенвмісних відходів рибопереробної промисловості.

Ключові слова: переробка відходів, еколого-економічна оцінка, колагенові гідролізати, безхромові відходи, гідроліз, шкіряне виробництво, рибопереробне виробництво.

ABSTRACT

Koliada M.K. Creation of complex ecologically safe technological processes of collagen-containing waste processing - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The thesis of the candidate of technical sciences in ecological safety 21.06.01 (101 - ecology, branch of knowledge 10 - natural sciences). Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2021.

Livestock by-products not intended for human consumption (processed animal proteins, fats, animal feed, hides and wool) are an important source of income for the processing industry and agriculture. To ensure effective development in this sector, disposal and recycling rules should be established for the products concerned. Special attention should be paid to the processing and utilization of collagen-containing waste from the leather production, food, and fish processing industries.

The dissertation is devoted to the improvement of the existing, creation of new complex ecologically safe technological processes of processing of collagen - containing wastes of leather and fish processing industries to obtain biomaterials with predicted properties, which provides reduction of harmful emissions into the environment.

To achieve this goal identified priority areas for the use of waste and by-products of the leather and fish processing industry to obtain collagen-containing materials for various purposes; processing and utilization features of collagen-containing wastes of leather and fish processing industry to obtain collagen derivatives; conducted physicochemical studies of the obtained collagen-containing materials using IR spectroscopy, thermogravimetric and X-ray fluorescence analysis; to determine the priority areas of their application established the amino acid composition of the obtained collagen-containing materials by liquid column chromatography; assessed the risk of environmental pollution by decomposition products of collagen-containing waste; developed technological processes of complex processing and modification of collagen-containing materials for creation of biodegradable film, electrospun fibrous materials for application in agriculture for protective treatment of seeds; conducted an ecological and economic assessment of technologies for the utilization of collagen-containing waste from the fish processing industry.

For the first time conducted comprehensive studies of collagen-containing wastes of fish processing industry (Mackerel offals), chrome-free tanned and non-tanned wastes of leather industry and proposed directions for their reuse to obtain products with high added value. Determined perspective directions of solid industrial waste management in accordance with the ecological legislation of Ukraine and the European Union. Formulated basic principles of rational use of collagen-containing solid waste: apply deep destruction only in case that all possibilities of use of fibrous structure are exhausted; for each degree of destruction provide the appropriate modification and use;

Determined the influence of the nature of the enzymes on the intensification of the process of alkaline-enzymatic hydrolysis of chromium-free tanned waste and the amino acid composition of the obtained hydrolyzate.

Additional short-term treatment with hydrogen peroxide at elevated temperature up to 70 °C before alkaline-enzymatic hydrolysis using alkaline protease, increases the degree of hydrolysis of chromium-free tanned waste by more than 20%, and the resulting hydrolyzate is balanced in amino acid composition. Variation of the methods of obtaining protein hydrolysates allows to obtain products with given properties. Depending on the content of amino acids, can be determined the area of the most efficient use of hydrolysates.

Consumption of enzyme preparation ZimeSB 1.2% for the acid-enzymatic hydrolysis of non-tanned leather waste, which was carried out at an acid treatment temperature of 70°C for 6 hours, the highest total nitrogen content of 14.77 g/L.

Established the principal possibility of using collagen hydrolyzate as a component of a starch-based mixture modified to obtain biocompatible polymeric nonwovens by electroforming. Biocompatible nonwovens made of polyvinyl acetate and polyvinyl alcohol were obtained using a laboratory installation of capillary electroforming of fibers with an electric field voltage of 30 kV. The optimal distance between the electrodes is 10-12 cm. The diameter of the obtained fibers varies from 0.9 to 6.6 μm.

The introduction of collagen hydrolyzate from non-tanned waste into the composition of the polymer composition for pre-sowing seed treatment increases its stimulating effect due to an additional source of nitrogen.

Conducted the assessment of ecological, economic, and commercial effects from the introduction of technologies for obtaining protein concentrate from food industry collagen-containing waste. Based on the quantitative parameters of the new technology of protein concentrate production, calculated the possible commercial effect of the market sale of the protein mixture, which is obtained as a result of complete processing of fish waste. It is determined that the complete processing of 48.67 thousand tons of low-value fish waste, which is annually generated in the production of fish and fish products of Ukraine, can potentially provide the production of about 33.0 thousand tons of protein mixture, the expected profit is about 363.0 million. UAH The expected commercial effect from the production of protein mixture from low-value fish waste under the above conditions will result in about UAH 244.83 million.

Key words: waste processing, ecological and economic assessment, collagen hydrolysates, chromium-free waste, hydrolysis, leather production, fish processing production.