

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA TECHNOLOGICKÁ VE ZLÍNĚ

Ing. Lubomír SÁHA

Enzymová hydrolýza bílkovinných nečiněných odpadů

Enzymatic hydrolyse of protein untanned wastes

PhD thesis doktorské disertační práce

Obor: 28-03-9 Technologie makromolekulárních látek,
studijního programu Chemie a technologie
materiálů

Zlín, 2000

Doktorská práce byla vypracována v rámci interního doktorského studia v ústavu technologie bílkovin a kůže fakulty technologické Vysokého učení technického v Brně se sídlem ve Zlíně.

Uchazeč: Ing. Lubomír Sába, doktorand FT VUT Zlín

Odborné vedení uchazeče:

Školitel: Prof. Ing. Karel Kolomazník DrSc., FT VUT

Oponenti: Prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc., VŠCHT Praha

Prof. Ing. Dušan Bakoš, DrSc. STU FCHT Bratislava – SR

Prof. Ing. Pavel Březina, CSc. VVŠ PV Vyškov

Stanovisko k disertaci vypracoval ústav technologie bílkovin a kůže FT VUT Zlín.

Obhajoba disertace se konala před komisí pro obhajoby doktorských prací vědního oboru 28-03-9 v zasedací místnosti FT VUT Zlín.

S disertací je možno se seznámit na oddělení vědy a výzkumu FT VUT ve Zlíně.

Předseda komise pro obhajoby v oboru 28-03-9

Prof. Ing. Milan M l á d e k, Csc.

ISBN 80-214-1758-7

Obsah

1. Současný stav řešené problematiky	5
2. Cíl práce	6
3. Zvolené metody zpracování	7
3.1. Matematický model fermentační reakce pro výrobu kyseliny mléčné	8
3.2. Matematický model enzymové hydrolýzy	9
4. Hlavní výsledky práce	16
5. Závěr	19
6. Literatura	19
<i>Present state of the problem solution</i>	20
<i>Objectives of the work</i>	21
<i>Solution</i>	21
<i>Conclusion</i>	22
Seznam aktivit a výstupů	23
Životopis	24

1. Současný stav řešené problematiky

V souladu s právními úpravami a zákonem 125/1997 Sb. je odpad charakterizován jako movitá věc, která se pro vlastníka stala nepotřebnou, a vlastník se jí zbavuje s úmyslem ji odložit, nebo která byla vyřazena na základě zvláštního právního předpisu. Okruh věcí, které se za dále stanovených podmínek považují za odpad, je uveden v příloze č.1 příslušného zákona.

Odpady maso zpracujících závodů jsou hlavně bílkovinného a tukového charakteru. Využití se realizuje prostřednictvím asanačních podniků nebo výroben krmiv. Kůže jsou obchodovatelný odpad masné výroby a bývají zpravidla pečlivě opracovány a konzervovány. Převážně slouží jako surovina pro koželužskou výrobu, v menší míře jako surovina pro výrobu jedlých obalů potravinářských výrobků, popřípadě jako zdroj pro výrobu kolagenních materiálů pro lékařské použití

V těchto případech se dává přednost kůžím z mladších jatečných zvířat, případně kůžím vepřovým. Jako prozatím nezpracovávaný odpad lze charakterizovat odřezky kůží, odpadající při úpravě tvarů kůží, určených pro koželužské zpracování. Přirozená střeva jsou u mnohých masných výrobků obtížně nahraditelným obalem. Dávají produktům konečný tvar a umožňují jejich tepelné opracování. Zásadní nevýhodou, pro kterou se někdy dává přednost polosyntetickým či dokonce syntetickým obalům, je jejich nestandardní délka a průřez, stejně jako rozdíly v jakosti.

To znesnadňuje mechanizaci, automatizaci výrobních postupů uzenářského zboží. Skopová a kozí střívka, ze zvířat ne mladších 3 měsíců, nejlépe jednorozměrných, se po proprání a zbavení slizniční, serosní vrstvy a vrstev svalových zpracovávají na chirurgické šicí nitě.

O výrobě želatiny z odpadních surovin maso zpracujících závodů se pojednává v práci Steinhausera /1/. Podrobnější průzkum využití jatečných (kolagenních) odpadů je komplikován skutečností, že cenové relace stejně jako odbytová situace jsou považovány v současné době jednotlivými společnostmi jatka provozujícími, za údaje důvěrné.

Ve stávajících podmínkách hlavní zdroje bílkovinných odpadů jsou soustředěny do tří zpracovatelských oblastí :

- Odpady masného průmyslu: jde o materiály, jako jsou odřezky kůží, čílka, líčka, nožiny, čumáky, ocasy, uši, střeva, šlachy, chrupavky, zbytky končetin, rohy, kopyta, paznehty atd.
- Odpady z koželužské a kožešnické výroby: jsou to nečiněné materiály, jako mázdra a podkožní tuk, odstraňující se při mízdnění. Dále klišovky, které se získávají při opracování vyloužené a odchlupené kůže – holiny. Většina klišovky odpadá při strojním mízdnění holiny /2/.
- Odpady mlékárenského průmyslu: hlavním odpadem je efektivně nezhodnocená technologicky přebytečná syrovátka, která vzniká při mlékárenském zpracování mléka na sýry a tvarohy /3/.

2. Cíl práce

Hlavním cílem práce je výzkum technologií zpracování nečiněného bílkovinného odpadu, který zahrnuje širokou oblast výskytu živočišného materiálu. Významnou součástí lidské výživy jsou bílkoviny. Jejich hlavním dodavatelem je především potravinářský průmysl. Vedle hlavního výrobního programu produkuje při zpracování surovin na finální výrobek i odpady, které mohou být cenným vstupním materiálem pro další zpracovatelská odvětví. Jako příklad lze uvést maso zpracující kombináty. Četný sortiment jejich hlavní masné výroby doprovázejí i vedlejší produkty – kůže jatečných zvířat. Surová kůže je pak vstupním produktem pro kožedělný průmysl, kde se v současné době průmyslově zpracovává koželužskými operacemi na vyčiněnou kůži – useň. V souvislosti s postupující ekologizací koželužských technologií jsou při výrobě usní používány mnohé nové nebo netradiční přípravky s vlastnostmi odpovídajícími požadavkům životního prostředí.

Operace odvápnování holiny představuje ve své klasické podobě značnou zátěž pro životní prostředí vzhledem k amoniakálnímu znečištění odpadních vod. Uvedená skutečnost navazuje na další zpracovatelské odvětví a tím je zpracování mléka, kde se vedlejším plně nezhodnoceným produktem stává přebytečná syrovátka, vznikající při výrobě sýrů a tvarohů. Pro koželužské účely je možno fermentací syrovátky získat kyselinu mléčnou a její soli, což je ekologicky výhodný prostředek

k bezamoniovému odvádění holiny. Řeší se tím zároveň problém zúžitkování přebytečné syrovátky a je řešen komplexně problém snižování znečištění povrchových a podzemních vod závadnými látkami, které nejsou odpadními vodami, ve smyslu právních úprav příslušných vodohospodářských orgánů. Technologicky nepředstavuje tento preparát žádný větší problém a vede jen k maximálnímu snížení produkce amonných iontů z úseku odvádění a moření holiny a tak k ekologizaci koželužských mokrých operací.

Enzymové reakce probíhají s vysokou účinností při mírných reakčních podmínkách, tzn. při mírně zvýšené teplotě a atmosférickém tlaku. Specifičnost enzymově katalyzovaných reakcí a cenová dostupnost průmyslově vyráběných enzymových přípravků dává předpoklad, že po separaci lze získat produkty vysoké čistoty.

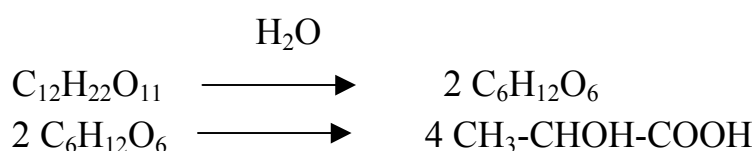
3. Zvolené metody zpracování

Pro optimalizaci technologického procesu (případně návrhu technologického zařízení), jehož obecný mechanismus není znám nebo jen velmi málo, je nutno provádět laboratorní výzkum. Laboratorní experimenty se provádějí na modelovém zařízení tj. na modelu. Zásadní problém spočívá v tom, jak laboratorní model konstruovat a do jaké míry má být modelové zařízení podobné tomu, které bude postaveno v reálném provozu. Řešení této otázky je dáno použitou metodikou výzkumu a jaký druh modelování bude použit. U cesty „přímého“ modelování je konstruován model tak, aby byl co nejvíce podobný reálnému zařízení a tím by jeho vztah a přenos naměřených poznatků byl co nejbezprostřednější. Tedy naměřená experimentální data slouží jen pro daný konkrétní systém, neprovádí se jejich zobecnění a abstrakce. Při druhém způsobu, to je „nepřímém“ modelování, kdy podle zkušeností se podaří odhadnout reálný mechanismus studovaného procesu, který je popsán kvantitativně, pak stačí z experimentálních měření určit parametry modelu. Extrapolace na provozní podmínky se provádějí pomocí matematického výpočtu, přičemž se použije reálný model, který ve většině případů bývá prezentován diferenciálními rovnicemi s počátečními a okrajovými podmínkami, které specifikují konkrétní

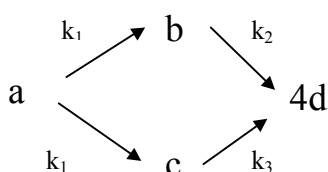
situaci v reálném měřítku. Používá se kromě matematické analýzy, znalosti teorie transportních procesů, termodynamiky a kinetiky heterogenních reakcí a zejména teoretických nástrojů procesního inženýrství. V této práci je hlavní metodou *nepřímé modelování*. Toto bylo hlavně uplatněno při matematickém popisu fermentační reakce laktózy přes galaktózu a glukózu na kyselinu mléčnou. Zároveň pro popis enzymové hydrolýzy a odvápňování byly použity matematické modely vycházející z teorie heterogenních reakcí, tedy opět metoda *nepřímého modelování*. V obou případech však byla prováděna rozsáhlá experimentální měření, která sloužila nejen k vlastní verifikaci modelů, ale taky k získání praktických zkušeností pro výrobu mléčnanu hořečnatého, odvápňování holiny mléčnanem hořečnatým a v neposlední řadě pro enzymovou hydrolýzu proteinových surovin masného a kožedělného průmyslu.

3.1. Matematický model fermentační reakce pro výrobu kyseliny mléčné

Při návrhu matematického modelu se vychází ze základů chemické reakce:



Za předpokladu uvedeného mechanismu se může napsat schéma kinetiky probíhající reakce



kde: a - laktóza

b - glukóza

c - galaktóza

d - kyselina mléčná

k_1, k_2, k_3 - rychlostní konstanty příslušných reakcí [h^{-1}]

a mohou se napsat následující diferenciální rovnice kinetiky jednotlivých reakcí :

$$\frac{dc_a}{dt} = -2k_1c_a \quad (3.1.a)$$

$$\frac{dc_b}{dt} = k_1c_a - k_2c_b \quad (3.1.b)$$

$$\frac{dc_c}{dt} = k_1c_a - k_3c_c \quad (3.1.c)$$

$$\frac{dc_d}{dt} = 2(k_2c_b + k_3c_c) \quad (3.1.d)$$

kde :

$$c_{(a-d)} \quad \text{koncentrace příslušných složek} \quad [\text{mol.l}^{-1}]$$

3.2 Matematický model enzymové hydrolýzy

Obecně hydrolýza proteinových surovin je heterogenní chemická reakce, při které v heterogenní směsi za katalýzy proteolytického enzymu, reaguje tuhá fáze s kapalinou a vzniká jiná tuhá fáze a jiná kapalina. Výkon zařízení (chemický reaktor), ve kterém probíhá zmíněná reakce, závisí na kinetice reakce.

$$D_{ij}\nabla^2c_i = \frac{Dc_i}{D\tau} + r_i, \quad (3.2.)$$

kde

$$\frac{Dc_i}{D\tau} = \frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \frac{c_i}{\partial x}v_x + \frac{\partial c_i}{\partial y}v_y + \frac{\partial c_i}{\partial z}v_z, \quad (3.2.a)$$

$$\nabla^2c_i = \frac{\partial^2c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2c_i}{\partial z^2}. \quad (3.2.b)$$

Reakční rychlost r_i je funkcí koncentrace reagujících složek

$$r_i = f(c_i, c_j, \dots). \quad (3.3)$$

Konkrétní tvar funkce rovnice (3.3) závisí na mechanismu vlastní chemické reakce. V případě, že koncentrační gradienty jsou zanedbatelné, tj. kdy vlastní chemická reakce je velmi pomalá, nebo částice tuhé fáze jsou velmi malé, je možné koncentrační gradienty zanedbat a tím se rovnice (3.2) zjednoduší na

$$r_i = \frac{\partial c_i}{\partial \tau} \quad (3.4)$$

Perry [7] uvádí, že rychlost určujícím krokem je vlastní kinetika enzymové reakce. Druhý limitní případ nastává, když chemická (enzymová) reakce je velmi rychlá nebo částice tuhé fáze velké a je možné zanedbat vlastní chemickou reakci a rychlost určujícím krokem je difúze reagujících látek do vnitřního objemu tuhé fáze [7]. Podle předběžných experimentů a vyhodnocení experimentálních dat publikovaných prací [7] se ukázalo, že reakce, kdy rychlost určujícím krokem je difúze, je častější, než když je proces řízen čistě kinetikou enzymové hydrolýzy. Pro další kvantifikaci se předpokládá jednorozměrný systém, že reakce probíhá v nehybném tuhém prostředí a v něm reagují látky jejíž koncentrace jsou velmi malé. Toto zjednodušení je oprávněné, neboť není v rozporu s reálnými podmínkami hydrolýzy proteinové suroviny [7].

Jak bylo řečeno prvním stupněm je denaturace bílkovinné suroviny, kde mimo jiné je nutné dosáhnout rovnoměrného rozdělení pH v příčném profilu denaturované bílkovinné látky. Vlastní hodnota pH má být taková, při které je enzymová reakce nejrychlejší. Denaturace může být popsána modelem kontinuální reakce, jehož kvantitativní vyjádření je následující:

$$D \frac{\partial^2 c(x, \tau)}{\partial x^2} - r(x, \tau, c) = \frac{\partial c(x, \tau)}{\partial \tau}, \quad 0 \leq x \leq b \quad (3.5)$$

$$c(b, \tau) = \varepsilon c_0(\tau), \quad (3.5a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, \tau) = 0 \quad (3.5b)$$

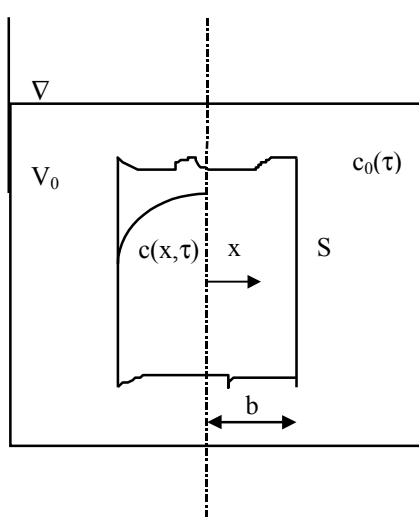
$$-DS \frac{\partial c}{\partial x}(b, \tau) = V_0 \frac{\partial c_0(\tau)}{\partial \tau}, \quad (3.5c)$$

$$c(x, 0) = 0, \quad (3.5d)$$

$$c_0(0) = c_{0p}. \quad (3.5e)$$

Rovnice (3.5) popisuje nestacionární koncentrační pole v tuhé fázi, rovnice (3.5a) je předpoklad dokonalého míchání kapalné fáze, (3.5b) předpoklad isotropních transportních vlastností tuhé fáze, (3.5c) je bilanční podmínka vyjadřující rovnost difúzního toku na rozhraní tuhé a kapalné fáze s rychlostí akumulace difundující složky v okolí, (3.5d) na začátku je v tuhé fázi nulová koncentrace reagující složky a konečně (3.5e) je počáteční koncentrace reagující složky v kapalné fázi [7]. Matematické kvantitativní vztahy lze názorně vyjádřit a zobrazit takto :

Obr. 1 Vyjádření procesu kontinuální reakce [7]



V případě, že difundující látka se tuhou fází sorbuje, je možné reakční rychlost vyjádřit rychlostí sorpce

$$r = \frac{\partial c_A}{\partial \tau} \quad (3.6)$$

Koncentrace sorbované alkálie (c_A) je funkcí koncentrace volné alkálie (c) a je jí možno vyjádřit pomocí Langmuierovy sorpční isotermy. (Případ velmi rychlé sorpce)

$$c_A = \frac{A.c}{1+B.c} . \quad (3.7)$$

V případě nízkých koncentrací (c) může se Bc rovnice (3.7) zanedbat a pak :

$$c_A = A.c . \quad (3.8)$$

S využitím rovnic (3.8), (3.6) se parciálně-diferenciální rovnice (3.5) zjednoduší na:

$$k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x, \tau) = \frac{\partial c}{\partial \tau}(x, \tau), \quad 0 \leq x \leq b \quad \tau > 0 \quad (3.9)$$

kde

$$k = \frac{D}{1+A} . \quad (3.9a)$$

Řešením rovnice (3.9) spolu s okrajovými podmínkami (3.5a-d) se získá koncentrační pole reagující složky v tuhé fázi $c(x, \tau)$ a časová závislost těže složky v okolí $c_0(\tau)$. Nejprve zvolením následujících bezrozměrných proměnných

$$C = \frac{c}{c_{0p}}, C_0 = \frac{c_0}{c_{p0}}, X = \frac{x}{b}, \quad F_0 = \frac{k\tau}{b^2},$$

se matematický model denaturace převede do bezrozměrného vyjádření:

$$\frac{\partial C}{\partial F_0}(X, F_0) = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}(X, F_0), \quad 0 \leq X \leq 1; F_0 > 0 \quad (3.10)$$

$$C(1, F_0) = \varepsilon C_0(F_0), \quad (3.10a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X}(0, F_0) = 0, \quad (3.10b)$$

$$-\frac{(1+A)\partial C}{Na \partial X}(1, F_0) = \frac{\partial C_0(F_0)}{\partial F_0}, \quad (3.10c)$$

$$C(X, 0) = 0, \quad (3.10d)$$

$$C(0) = 1. \quad (3.10e)$$

Vzhledem k tomu, že rovnice (3.10–3.10e) představují lineární systém, lze je řešit např. Laplaceovou transformací. Příslušné obrazy jsou definovány:

$$C_L = \int_0^{\infty} C(X, F_0) e^{-F_0 s} dF_0, \quad (3.11)$$

$$C_0 = \int_0^{\infty} C_0(F_0) e^{-F_0 s} dF_0. \quad (3.11a)$$

Aplikací (3.11) a (3.11a) na (3.10–3.10e) se získá Laplaceův obraz modelu denaturace:

$$\frac{d^2 C_L}{dX} = s C_L, \quad (3.12)$$

$$-\frac{(1+A)dC_L}{Na dX}(1, s) = s C_{0L}(s) - 1 \quad (3.12a)$$

$$\frac{dC_L}{dX}(0, s) = 0, \quad (3.12b)$$

$$C_L(1, s) = \varepsilon C_0(s). \quad (3.12c)$$

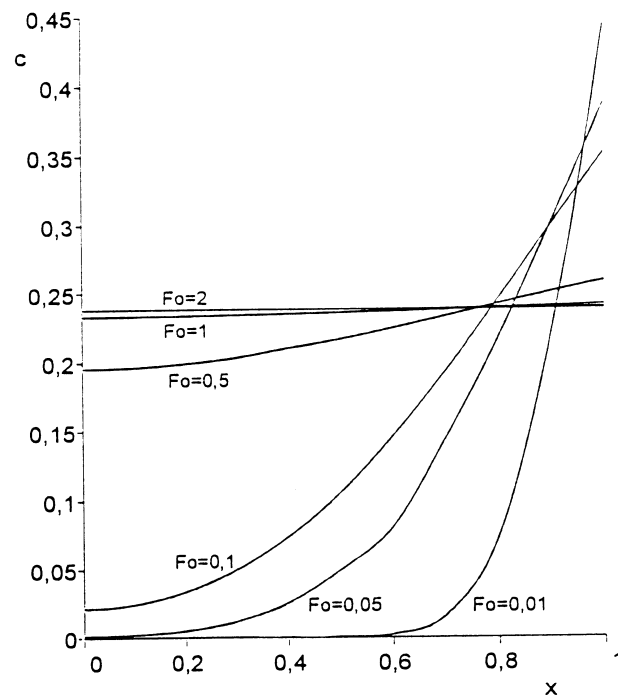
Řešením (11) spolu s (11a - 11c) se získá:

$$C_L = \frac{\cosh(X\sqrt{s})}{s \left[\frac{\cosh(\sqrt{s})}{\varepsilon} + \frac{(1+A)\sin\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right]} \quad (3.13)$$

Výsledkem zpětné transformace (metodou reziduí) je koncentrační pole v tuhé fázi:

$$C = \frac{c}{c_{0p}} = \frac{\varepsilon Na}{\varepsilon(1+A) + Na} + 2Na\varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(Xq_n) e^{-F_0 q_n^2}}{\varepsilon(1+A)\cos(q) - Naq_n \sin(q) - \frac{\varepsilon(1+A)}{q_n} \cdot \sin(q_n)} \quad (3.14)$$

Obr. 2 Koncentrační pole alkálie v tuhé fázi pro různé hodnoty bezrozměrného času Fo



a s využitím (3.10a)

$$C_0 = \frac{c_0}{c_{0p}} = \frac{Na}{\varepsilon(1+A) + Na} + 2Na \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-F_0 q_n^2}}{\varepsilon(1+A) + \frac{q_n^2 Na}{(1+A)} + Na} \quad (3.15)$$

$$\text{kde } q_n \text{ jsou kořeny rovnice } \operatorname{tg}(q) = -\frac{Naq}{\varepsilon(1+A)} \quad (3.15a)$$

Pro různé hodnoty bezrozměrného času F_0 je koncentrační pole ukázáno na obr.2.

Prakticky ustálený stav se uvažuje při hodnotě bezrozměrného času $F_0 = 1$. Odtud je možno odhadnout čas potřebný k nastavení optimálního pH profilu v hydrolyzovaných proteinových surovinách.

$$\tau_d = \frac{b^2}{k} \quad (3.16)$$

Ke stanovení času denaturace podle rovnice (3.16) musí být známa hodnota efektivního difúzního koeficientu použité alkálie a její sorpční konstantu (A). Pro odhad difúzního koeficientu lze použít Nernstův vztah (3.17) [7] a lze předpokládat, že takto vypočtená hodnota se nebude řádově lišit od reálné.

$$D_o = 8,931 \cdot 10^{-10} T \left(\frac{l_+^0 l_-^0}{l_+^0 + l_-^0} \right)^{\frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-}} \quad [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}] \quad (3.17)$$

kde D_o - difúzní koeficient v nekonečném zředění
 T - absolutní teplota
 l_+^0, l_-^0 - elektrické vodivosti kationtu a aniontu
 z_+, z_- - mocenství kationtu a aniontu.

Dosazením konkrétních hodnot např. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [7] do rovnice (3.17) se vypočte:

$$D_o = 8,931 \cdot 10^{-10} \cdot 293 \frac{53 \cdot 198,6}{53 + 198,6} \cdot \frac{2+1}{2 \cdot 1} = 1,64 \cdot 10^{-5} \quad [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

V případě malých rozměrů hydrolyzovaných částic bílkoviny nebo v případě, kdy rychlost vlastní hydrolýzy není velká, je možno

koncentrační gradienty zanedbat a v tomto případě hydrolyza probíhá v tzv. „kinetické oblasti“. V prvním přiblížení se dá předpokládat, že rychlost hydrolytické reakce je úměrná podílu nezreagovaného proteinu v reakční směsi, čili reakce probíhá kinetikou I. řádu:

$$\frac{d a_{S,E}}{d\tau} = k(1 - a_{S,E,D}) \quad (3.18)$$

Integrací se získá

$$a_{S,E} = a_{S,E,D}(1 - e^{-k\tau}) \quad 3.18a)$$

kde $a_{S,E,D}$ - hmotový zlomek hydrolyzátu bílkoviny v nekonečném čase, [1]

k - rychlostní konstanta hydrolytické reakce [h^{-1}].

4. Hlavní výsledky práce

Po rozsáhlé literární studii a teoretické části, ve které byla uplatněna metodika nepřímého modelování, bylo přistoupeno k experimentální části práce, jejíž výsledky lze shrnout do následujících bodů.

- Na základě matematické simulace byl proveden technologický projekt výroby laktátu hořečnatého fermentací syrovátky.
- Technologický projekt a výroba laktátu hořečnatého byl realizován v provozních podmínkách Lacmo a.s. Zlín s denní kapacitou zpracování 10 tun syrovátky, což představuje 500 kg finálního produktu práškového laktátu hořečnatého.
- Byly provedeny laboratorní a poloprovozní pokusy odvápňování holiny laktátem hořečnatým. Provozní pokusy odvápňování byly realizovány v koželužském závodě Tanex-Treko a.s. Třeběchovice p. O. s násadou 10 tun vepřovic a v koželužnách Bošany a.s. s násadou 10 tun vepřovic a 5 tun hovězin. Na obě technologie, to je výroba laktátu hořečnatého ze syrovátky a bezamoniové odvápňování holiny laktátem hořečnatým, byly uděleny patenty, jejichž jsem spoluautorem. Technologie výroby

laktátu hořečnatého byla zavedena v Kanadě a odvápnování laktátem hořečnatým v Jižní Koreji. V současné době komise IUE (International Unite Euviromental) doporučila použití laktátu hořečnatého v koželužnách zemí EU.

- Byly provedeny rozsáhlé laboratorní experimenty enzymové hydrolýzy odpadů kožedělného průmyslu (odřezky kůží) a masného průmyslu (krátké hovězí šlachy). Byl zkoumán vliv pH, druhu enzymu a jeho koncentrace, teploty, poměru vody a substrátu na průběh reakce. Kinetická data, to je závislost stupně hydrolýzy v závislosti na čase, byla zpracována kvantitativním vztahem vycházejícím z kinetiky I. řádu vzhledem ke koncentraci nezhydrolyzovaného proteinu. Pokud surovina byla desintegrována (jemně mletá), byla prokázána lineární závislost mezi přirozeným logaritmem konverze a času a vyhodnoceny příslušné rychlostní konstanty. Jako praktický důsledek matematického zpracování kinetických dat bylo určování optimální reakční doby. Optimální reakční doba je rovna minimu tzv. cílové funkce, to je závislosti hlavních provozních nákladů na čase. Hlavní provozní náklady jsou pak dány součtem nákladů na vlastní enzymovou hydrolýzu a náklady na koncentraci proteinových hydrolyzátů. Dalším důležitým poznatkem k dosažení vysokých výtěžností je nutnost použití velkého přebytku vody k hydrolýze. Například snížil-li se poměr množství vody k navážce vzorku z původních 5 na 2, výtěžnost klesne z původních 80% na 10% (vztaženo na původní navážku vzorku). Toto je dáno vytvořením gelovité reakční směsi, která působí jako brzdicí účinek při transportu enzymu, příp. alkálií do tuhé fáze. Tímto se reakce zpomaluje a nedostatečně solvatovaná směs po ukončení reakce je také obtížně filtrovatelná. Tyto nedostatky se dají částečně zmírnit předvařením bílkovinné suroviny. Dalším důležitým výsledkem bylo potvrzení možnosti zhodnocení odpadového materiálu – vyluhované kůže po extrakci klišu pro krmné účely. Provozní zkoušky byly realizovány ve společnosti FAROS s.r.o. v Lieskovci s denní kapacitou zpracování 1 tuny vyluhovaných kůží v celkové směsi 5 tun odpadní živočišné směsi. Kladem navrhované technologie bylo,

že nevyžadovala žádné změny na stávajícím zařízení a celková doba operace se zkrátila z původních 8 hodin na 6 hodin, což značně přispělo k úspoře tepelné a mechanické energie. Tato technologie je v současné době v patentovém řízení a kromě na Slovensku je realizována i v Maďarsku.

5. Závěr

Práce se zabývala vážným ekologickým problémem zpracování odpadů kožedělného a masného průmyslu a zhodnocením sekundární suroviny-syrovátky, která je vedlejším produktem při výrobě sýrů a tvarohů. Byly navrženy, vypracovány a provozně odzkoušeny technologie výroby laktátu hořečnatého, dále bezamoniového odvápnování vepřovic a hovězin a výroba krmiva při zpracování vyloužené kůže při výrobě želatiny a klihu. Prvním dvěma technologiím byly uděleny české a slovenské patenty, výroba krmiv je v současné době v patentovém řízení. Tvorby technologií a výsledků v praxi bylo dosaženo metodou nepřímého modelování doplněné rozsáhlými laboratorními a poloprovozními měřeními.

6. Literatura

1. STEINHAUSER, L., a kol.: Hygiena a technologie masa, s. 153, LAST Brno 1995.
2. MLÁDEK, M., a kol.: Zpracování odpadů kožedělného průmyslu, SNTL Praha 1971.
3. ZAJÍC, J., a kol.: Principy potravinářských technologií a vody, SNTL Praha 1985.
4. KOLOMAZNÍK, K., SÁRA, A., DOLNÍK, L.: Kožařství 5, 157, 1980.
5. BLAHA, A., KOLOMAZNÍK, K., LENGÁL, Č.: Kožařství 32, 162, 1982.
6. BYRON, R., BIRD, W., STEWARD, E., LIGHTFOORT, E., N.: Přenosové jevy, sdílení hybnosti, energie a hmoty, John Wiley Sons, Inc. N. Y. 1965.
7. PERRY, R., H., CHILTON, C., H.: Chemical Engineers' Hand book 5th, ed. Mc Graw-Hill Book Com. N.Y. 1972.

Present state of the problem solution

In the Czech law, namely the law number 125/1997 of the Compendium, waste is defined as a moveable thing which has become unwanted for the owner and the owner disposes of it with the intention to waive it, or a thing which is discarded on the basis of a special legal regulation. The range of things that are considered to be waste under the further set conditions, is specified in enclosure 1 of the law in question.

Waste from meat processing plants is mainly of protein and adipose character. Its utilization is carried out by sanitation and feed-stuffs producing companies. Hides and skins are marketable waste form the meat production and as a rule, they are carefully manufactured and preserved. Majority of them serves as raw material for the leather making industry, minority for the production of edible food packaging, or a source for production of medical collagen materials. Mutton and goat guts from animals older than 3 months, best 1-year old, are washed and cleared from mucous and serous layers, and remnants of meat and are processed into surgical threads. Jointing bones are often sold for food preparation. Technical bones are crushed and dried and fat is extracted from them. The outcome of their processing is usually 9-11 wt. % fat, 5.5.wt.% bone-meal, and 53 wt. % un-fatted grit, which is a material for bone glue and calcinated bone-meal production.

The main sources of protein waste belong to three main processing areas:

- Waste from the meat-processing industry, e.g. skin cuttings, cheeks and pates, front and hind shanks, muzzles, tails, ears, intestines, tendons, cartilage, remnants of legs, horns, hooves.*
- Waste from the leather- and fur-making industries, i.e. untanned materials, such as membrane and hypodermic fat, which are removed during fleshing, and also glue stock obtained at processing of limed and unhaired pelt, mostly at mechanical fleshing of the pelt.*
- Waste from the dairy industry – mainly whey, which is a by-product of cheese and quark production.*

Objectives of the work

The main objective of the paper is the research in untanned protein waste processing. Not all the waste is commonly processed in the food production, e.g. beef tendons, or skin cuttings. This type of collagen waste is more difficult to be cleaned than tendons. The separation of keratin requires alkaline liming process and washing, and the resulting material is mainly used for collagen hydrolyzates.

Following the trends of environment-friendly leather-making technologies, many new agents have been introduced in this branch. For example, pelt de-liming in its classical form is a heavy burden for the environment; it produces ammoniacal waste water. This is closely connected with another branch – milk processing, where whey is a by-product at cheese and quark production. This whey can be fermented and the result is lactic acid and its salts, which are environment-friendly agents for non-ammonium pelt de-liming.

For de-liming at the processing of skin into leather, cheap ammonium sulphate is used at present. Unfortunately, it pollutes the environment, so it should be replaced by more suitable agents, for example, by lactic acid or its salts, which meet the demands from ecological and technological points of view. Beside reducing the pollution of underground and surface waters, this technique also utilizes superfluous whey.

Solution

The principle of protein hydrolysis is cleavage of peptide bonds which chain amino acids in proteins. The hydrolyzate can be obtained by acid, alkaline and enzyme hydrolysis. The most considerate is the enzyme hydrolysis, where the originated amino acids are not destroyed. For this hydrolysis mixtures of proteolytic enzymes are used. Enzymes in general are organic high-molecular substances of protein nature which catalyze chemical reactions and control metabolism in living systems.

When an unknown technological process is to be optimized or device designed, it is necessary to carry out laboratory research. Such

experiments are performed on a model. The crucial question is how the model should be designed and to what level it should resemble to the real device. At “indirect“ modelling, where experience enables to estimate the real mechanism of the process in question, which is described mathematically, it is only necessary to set parameters of the model from experimental measurements.

The device for laboratory experiments can be quite different from the real one. The extrapolation to working conditions is then done by mathematical calculations. The model is often a system of differential equations with initial and boundary conditions specifying the situation in the real scale. Beside mathematical analysis some other means are used at indirect modelling: theory of transport processes, thermodynamics and kinetics of heterogeneous reactions, and theoretical tools of process engineering above all.

Conclusion

The work deals mainly with enzymatic hydrolysis of protein untanned waste from the leather-making, meat-processing and dairy industries. Beside the main process of hydrolysis also the application of the products, mainly for feed-stuffs, and for non-ammonium pelt de-liming in the case of lactic acid and its magnesium salt obtained from superfluous whey. At the hydrolysis the principal mechanism was observed. With some approximation it is possible to say that the mechanism of hydrolysis of untanned waste can be described by 1st order kinetics, the reaction rate being proportional to unhydrolyzed portion.

The work presents mathematical description of hydrolysis of protein waste whose particles were of larger dimensions, because in these cases it is not possible to neglect the concentration gradients of the solid components and the given hydrolytic reaction is controlled by the diffusion mechanism. Via continuous reaction model theoretical times were calculated in dependence of the particles size, and it was concluded that due to the time consuming hydrolytic process, it would be suitable to

mince the original material, which would shorten the diffusion process significantly.

Beside the hydrolytic process kinetics also protein and dry matter yield was observed.

At present, ecology is the problem of vital importance. One of the pressing problems here is reduction of pollution of tannery and dairy plants wastewaters. For this reason it is necessary to replace cheap but very dangerous ammonium sulphate with non-ammonium de-liming agents. That is why attention has been paid to the application of lactic acid and above all magnesium lactate, and their utilization in environment-friendly pelt de-liming.

Seznam aktivit a výstupů

I. Publikace ve vědeckých časopisech:

1. Sáha, L., Sáha, P., Kolomazník, K., Březina, P., Štětina, J.: Simulace solení a zrání sýrů (1. část), Mlékařské listy, 17, č.6, s. 25, 1991.
2. Sáha, L., Sáha, P., Kolomazník, K., Březina, P., Štětina, J.: Simulace solení a zrání sýrů (2.část), Průmysl potravin, 43, s. 7, 1992.
3. Sáha, N., Křesálková, L., Sáha, L., Kolomazník, K., Effect of anaerobic digestion on chrome cake , v redakčním řízení

Mezinárodní konference

4. Kolomazník, K.,- Janáčková, D.,- Sáha, L., Sáha, P.,Knetting, M.: Ecological NPK fertilizer from chrome tanned wastes R“99 Congress proceedings , vol. IV, 38-41 Geneva , Switzerland 1999.
5. Sáha , L., Kolomazník, K., Sáha, P.: Use of waste whey in tanning industry, Proceedings of the International Conference ORBIT 99, Weimar, Germany, September 2-4. 1999.

Životopis

Jméno: Lubomír Sáha

Narozen: 8. srpen 1952

Národnost: česká

Vzdělání:

- Střední průmyslová škola mlékárenská
v Kroměříži
- VŠCHT – FPBT v Praze
- Energetický institut – „Vodní hospodářství v průmyslu“
v Brně
- Doktorandské studium „Technologie
makromolekulárních látek“- fakulta
technologická VUT , Zlín

Praxe:

- do roku 1994 Lacrum Brno p.,závod Zlín, technolog.
- do roku 1996 Spranger GmbH Regensburg SRN, referent.
- do roku 1999 doktorandské studium Fakulta
technologická Zlín
- odborný asistent, ústav technologie bílkovin a kůže