

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА  
ДИЗАЙНУ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Коляда Максим Костянтинович**

УДК [658.567:547.962.9]:504(043)

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

спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека  
(101 – екологія, галузь знань – 10 природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ М.К.Коляда  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Плаван Вікторія Петрівна, доктор технічних наук, професор

**Київ – 2021**

## 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). Дисертація виконана у Київському національному університеті технологій і дизайну. Захист передбачається у Національному університеті «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.

Для досягнення поставленої мети визначили пріоритетні напрямки використання відходів і побічних продуктів шкіряної і рибопереробної промисловості для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення; особливості переробки і утилізації колагенвмісних відходів шкіряної і рибопереробної промисловості для одержання похідних колагену; провели фізико-хімічні дослідження одержаних колагенвмісних матеріалів за допомогою ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного і рентгенфлуоресцентного аналізу; встановили амінокислотний склад отриманих колагенвмісних матеріалів методом рідинної колонкової хроматографії для визначення пріоритетних напрямів їх застосування; розробили 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; провели еколого-економічну оцінку 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.

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 короткочасної 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.

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.

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 for collagen-containing waste processing. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on persuading of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 21.06.01 - ecological safety (101 - ecology, branch of knowledge 10 - natural sciences). The dissertation was completed at Kyiv National

University of Technologies and Design. Defending the dissertation will be taking place at Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2021.

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; 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.

The object of research – physico-chemical processes of processing collagen-containing waste from the leather and fish processing industry to reduce the environmental impact from their uncontrolled biodegradation, production and application of materials obtained on their basis. The subject of research – is complex ecologically safe technological processes of collagen-containing waste processing.

The scientific novelty of the obtained results is that for the first time a conducted a comprehensive study of reuse of collagen-containing low-value waste from the fish processing industry, chrome-free tanned and non-tanned waste from the leather industry to obtain environmentally friendly products with high added value.

- for the first time formulated principles of ecologically safe utilization of collagen-containing waste with substantiation of deep destruction, which allowed to determine the qualitative properties of protein hydrolysates in accordance with the most effective area of further use to reduce man-made impact on the environment. Depending on the content of amino acids, can be determined the area of the most efficient use of hydrolysates.

- determined the positive effect of short-term additional treatment with hydrogen peroxide at elevated temperatures up to 70 °C before alkaline-enzymatic hydrolysis. Reactive oxygen compounds formed during hydrogen peroxide decomposition cause protein peroxidation, resulting in greater oxidative degradation, largely due to the cleavage of the polypeptide chain, as confirmed by thermogravimetry. Together with the use of an alkaline protease (as opposed to a neutral protease), this increases the degree of hydrolysis of chromium-free tanned waste by more than 20%, and the resulting hydrolyzate is balanced in amino acid composition.

- the direction of intensification of the process of alkaline-enzymatic hydrolysis of chromium-free tanned waste depending on the biochemical properties of the enzyme preparation was further developed, which allowed to ensure a higher degree of hydrolysis and optimize the amino acid composition of the obtained hydrolyzate.

The practical significance of the obtained results is that the proposed technological processes of complex processing of collagen-containing waste of leather and fish processing industries will expand the range of collagen-containing materials and their wide application in various industries, such as fertilizers and feed additives or polymeric materials, including ultrafine fibers and nonwovens based on them for prolonged drugs delivery.

A polymer composition based on hydrolyzate from porcine skins for pre-sowing treatment of rapeseed or corn seeds has been developed (Patent of Ukraine № 125986). Passed production tests at the enterprise LLC «Pryluky plant – «Belkozin» (confirmed by the Act of implementation, 9.10.2019) and recommended for

widespread implementation of the method of processing non-tanned waste of cattle skins to obtain collagen hydrolyzate for the manufacture of polymer compositions for pre-sowing treatment of rapeseed. Developed a method for obtaining enzymatic hydrolyzate based on fish proteins (Patent of Ukraine № 125954). The obtained protein mixture can be used for the production of feed impurities due to the high content of such essential amino acids as arginine, threonine, histidine, which are very important in the fattening of young animals. The practical value of the results also lies in creating a basis for sustainable development of industrial enterprises and obtaining additional socio-economic, innovative and technological effects due to the emergence of new materials based on collagen derivatives, which will dispose of collagen-containing waste, which is usually taken to landfill.

The results of dissertation research are introduced into the educational process and educational activities of the Department of Applied Ecology, Polymers and Chemical Fibers Technology of Kyiv National University of Technologies and Design, in particular used in laboratory work on "Fundamentals of Ecology" and "General Chemical Technology"; qualification works of masters in the specialty 161 - chemical technologies and engineering.

Publications. Published 27 scientific papers, of which 2 articles in foreign scientific journals, indexed in the scientific-metric database Scopus, 5 articles in scientific journals, 2 patents of Ukraine, 3 articles in scientific monographs and 15 abstracts at Ukrainian and international scientific conferences.

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



## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у виданнях, які індексуються в науково-метричній базі SCOPUS:

1. M. Koliada, V. Plavan. Problems of efficient processing and use of collagen-containing materials / Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – Issue 1. – 43-49.
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.

Статті у фахових наукових виданнях із переліку МОН України:

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 протеїнового концентрату з колагенмістких 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. Раціональне використання вторинних продуктів тваринного походження відповідно до екологічного законодавства України та Європейського Союзу / Екологічні науки. – 2019. – №3 (26). – С. 25-30.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. 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.
9. Koliada M., Plavan V., Ishchenko O., Portian N., Shepok 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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 КПІ.

14. М. К. Коляда, В. П. Плаван. Розробка технології переробки шкіряних відходів для отримання колагенмістких 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).
15. V. Plavan, O. Kovtunencko, 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.
16. Plavan V., Koliada M., Chen W., Barsukov V. Extraction of collagen from fish waste and determination of its amino acid composition / Proceedings of the 4<sup>th</sup> International conference on advanced materials and systems (Bucharest, Romania, 23<sup>th</sup>-25<sup>th</sup> Oct. 2014) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest: ICPI, 2014. – P. 267-272.
17. 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.
18. 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.
19. 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.

20. 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.
21. 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.
22. Koliada M., Plavan V., Ishchenko O. More efficient use of collagen derivatives from tannery and fish waste // Proceedings of 6<sup>th</sup> Freiberg Collagen Symposium, (Freiberg, Germany, 14-15 Sept. 2016) / Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) gGmbH. – Freiberg, 2016. – P. 22-23.
23. Koliada M., Ishchenko O., Plavan V., Bessarabov V. Characterisation of electrospun fibers made of PVA or PVAc and collagen derivative / Book of Abstracts of 9<sup>th</sup> 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.
24. 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.
25. 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). – К.: КНУТД, 2017. – Т. 2: Мехатронні системи і комп'ютерні технології. Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища. – С. 504-505.

Патенти:

26. Спосіб отримання ферментативного гідролізату на основі білків риб: пат. 125954 Україна : МПК А23J1/04, А23J3/34, А23K10/22, А23L33/18 / В. П. Плавач, М. К. Коляда. – № u201800646; заявл. 23.01.2018; опубл. 25.05.2018, Бюл. № 10.
27. Полімерна композиція для передпосівної обробки насіння: пат. 125986 Україна : МПК А01С1/00 / В. П. Плавач, О. В. Іщенко, І. О. Ляшок, М. К. Коляда. – № u201801115; заявл. 06.02.2018; опубл. 25.05.2018, Бюл. № 10.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ОДЕРЖАННЯ І МОДИФІКАЦІЇ КОЛАГЕНМІСТКИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВІДХОДІВ ШКІРЯНОЇ І РИБОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ .....	24
1.1 Аналіз існуючих методів і технологій застосування колагенвмісних вторинних продуктів для отримання матеріалів різного призначення .....	24
1.2 Особливості переробки рибних відходів для отримання похідних колагену.....	33
1.3. Колагенвмісні відходи шкіряної промисловості та шляхи їх переробки..	45
1.4. Білкові дисперсії з відходів шкіряного виробництва в медицині та косметології, в харчовій та легкій промисловості.....	51
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	57
2.1. Характеристика колагену, як предмету досліджень .....	57
2.2 Фізико-хімічні властивості, особливості гістологічної будови і амінокислотного складу рибної сировини .....	61
2.3 Методи отримання гідролізатів колагену.....	63
2.4 Характеристика методів досліджень.....	67
2.4.1. Визначення фізико-хімічних властивостей колагенвмісних відходів, отриманих гідролізатів .....	67
2.4.2. Метод іонообмінної рідинно-колункової хроматографії.....	70
2.4.3. Термогравіметричний та диференціально-термічний аналіз .....	71
2.4.4. Метод ІЧ-спектроскопії.....	72
2.4.5. Рентген-флуоресцентний аналіз.....	74

2.4.6. Визначення властивостей плівок .....	75
2.4.7. Методи обробки результатів експерименту і точність вимірювань	77
2.4.8. Метод електроформування .....	78
<b>РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ</b>	
<b>ДОВКІЛЛЯ ПРОДУКТАМИ РОЗКЛАДУ КОЛАГЕНВМІСНИХ ВІДХОДІВ ..</b>	
3.1 Раціональне використання вторинних продуктів тваринного походження відповідно до екологічного законодавства України та ЄС.....	80
3.2 Оцінка ризиків забруднення довкілля колагенвмісними відходами .....	88
3.3 Екологічна безпека відходів шкіряної промисловості та заходи для її зниження .....	91
3.4 Екологічна безпека відходів рибопереробки та заходи для її зниження	94
<b>РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПОХІДНИХ КОЛАГЕНУ РІЗНОГО</b>	
<b>СТУПЕНЯ ДЕЗІНТЕГРАЦІЇ СТРУКТУРИ .....</b>	
4.1 Колагенові гідролізати із шкіряних відходів безхромового дублення.....	97
4.1.1 Дослідження колагенвмісних матеріалів методом рідинно-колункової хроматографії .....	101
4.1.2 Термогравіметричний та хроматографічний аналіз вихідного та кінцевого продуктів .....	103
4.2. Розроблення способу утилізації не дублених шкіряних відходів.....	105
4.3. Розроблення способу отримання гідролізатів рибного колагену .....	108
<b>РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО-ОРІЄНТОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ</b>	
<b>ВИКОРИСТАННЯ БІОПОЛІМЕРІВ У РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ ПРОМИСЛОВОСТІ</b>	
<b>ДЛЯ УТИЛІЗАЦІЇ КОЛАГЕНВМІСНИХ ВІДХОДІВ .....</b>	
5.1 Розробка полімерної композиції для передпосівної обробки насіння .....	113
5.1.1. Визначення розчинності плівок у воді.....	114
5.1.2 Визначення вивільнення крохмального компоненту плівок.....	118

5.1.3 Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії похідних колагену з крохмалем .....	120
5.2 Дослідження можливості застосування біополімерів, отриманих із відходів шкіри для отримання ультратонких волокон методом електроформування.....	135
5.3 Еколого-економічна оцінка технології одержання колагенового гідролізату із малоцінних відходів рибопереробки.....	137
ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145
ДОДАТОК А Акт впровадження в навчальний процес .....	166
ДОДАТОК Б Акт впровадження в діяльність підприємства.....	168
ДОДАТОК В Список публікацій здобувача.....	170



## ВСТУП

**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 займались 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. Андреєвої, 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 врівноваженого 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 4<sup>th</sup> 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.); 6<sup>th</sup> Freiberg Collagen Symposium (Фрайберг, Німеччина, 14-15 вересня 2016 р.); на

Міжнародній конференції «Open Readings» (Вільнюс, Литва, 14-17 березня 2017 р.); На 9<sup>th</sup> 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 найменувань) та 3 додатки. Повний обсяг дисертації 174 сторінки. Дисертація містить 33 таблиці та 23 рисунки. Обсяг основної частини дисертації складає 131 сторінку.

## **РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ОДЕРЖАННЯ І МОДИФІКАЦІЇ КОЛАГЕНМІСТКИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВІДХОДІВ ШКІРЯНОЇ І РИБОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

### **1.1 Аналіз існуючих методів і технологій застосування колагенвмісних вторинних продуктів для отримання матеріалів різного призначення**

В теперішній час велика увага приділяється економному використанню сировини. Поки що в нашій країні питання господарського відношення до сировинних ресурсів та використання в загальнодержавному масштабі вирішені в недостатній мірі, що наносить значний збиток, як ресурсам, так і навколишньому середовищу. Близько 50 % відходів шкіряно-взуттєвої промисловості не використовується, хоча переробка та використання її у більшості випадків могла би стати базою для нових напрямків промислового виробництва.

У готовій шкірі залишається лише 40 % з усієї кількості колагену, що міститься у шкіряній сировині. Тому переробка відходів вважається невід'ємною частиною виробництва натуральної шкіри, способом покращення економічного стану та розв'язання низки екологічних проблем. Головною метою переробки відходів є колаген. До колагенвмісних відходів належать міздря, сировинна та голинна обрізь, хромова стружка, непридатний для виготовлення шкіри спилок, обрізь та клапті готової шкіри, протеїнові речовини, що містяться у стічних водах, а також осади, утворювані в результаті очищення останніх [1].

Правові аспекти у сфері управління відходами (та їх окремими потоками) представлені в ЄС більше ніж десятьма директивами. З них у список Угоди про асоціацію увійшли: 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 мають забезпечувати очистку стічних вод і 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.

Останніми роками підвищився попит на продукти переробки колагенвмісних відходів шкіряного, хутрового та м'ясопереробного виробництва з метою використання їх в медицині, ветеринарії та інших галузях промислового виробництва [2-4].

Колаген на ряду з класичними засобами його застосування для виробництва желатину, клею, підкладкових матеріалів, білкового гідролізату та ковбасної оболонки став використовуватись для виготовлення текстильних нетканих матеріалів [5], для отримання косметичних засобів, в різноманітних медичних цілях.

При виробництві виробів зі шкіри, при вирубуванні деталей виробів зі шкіри у взуттєвому, шкіргалантерейному та інших виробництвах також утворюються відходи. Щоб ефективно і максимально повно переробити і використати шкіряну сировину, перетворити відходи в цінну продукцію, багато шкіряних заводів почали впроваджувати безвідходні і маловідходні технології.

З урахуванням певних ознак існує така класифікація та номенклатура відходів:

- 1) в залежності від можливості використання у даному виробництві:
  - зворотні відходи, які використовуються у власному виробництві, тобто можуть бути застосовані самим підприємством для виготовлення продукції основного або допоміжного виробництва (недублені та дублені відходи);
  - незворотні відходи, які не можуть бути використані самим підприємством або реалізовані на інших підприємствах (білки у відхідних соках, розчинники, інші хімічні матеріали, жири, що потрапили у стічні води тощо).
- 2) в залежності від видів виробництва (відходи виробництва шкір для верху взуття; відходи виробництва шкір для низу взуття);

3) в залежності від видів сировини: відходи шкур великої рогатої худоби, кінських, козячих та овечих, свинячих тощо;

4) в залежності від джерела утворення:

а) недублені відходи – утворюються до процесу дублення: крайові ділянки шкіри (лапи, лобаші і т.д.), стружка сировинна; міздря незолена чи золена; сало-сирець; спилок голинний, непридатний для виробництва шкіри; обрізь голинна, сировинна та після оббілування, тощо.

б) дублені відходи – утворюються після процесу дублення: стружка та обрізь шкір хромового дублення, юхтова; клапті шкіряні; шкіряний пил тощо.

5) по хімічному складу:

а) жировмісні – свиняче сало-сирець, отримане при струганні або міздрінні свинячих шкур; дрібні клапті свинячих шкур та овчини;

б) колагеномісні – всі інші види відходів шкур, напівфабрикату та шкіри, що містять колаген;

в) кератиномісні – волос та щетина.

б) за характером використання – клейдаючі;

7) по видах готових шкір: відходи шкір хромового дублення, юхтових шкір, від шкір для низу взуття, тощо [6].

Відходи шкіряної промисловості можна використовувати:

- для виготовлення продуктів, які використовуються в харчовій промисловості (желатин, ковбасні оболонки, гідролізати колагену чи концентрати амінокислот) [7,8];

- в сільськогосподарському виробництві (корм для домашніх тварин, азотовмісне добриво і інші) [9,10];

- в медичній і фармацевтичній промисловості (колагенові протези, хірургічні нитки, розчини для заміни плазми, трансплантати, білкова упаковка для ліків, білкові носії для деяких видів лікарських речовин, як живильна складова в виробництві антибіотиків і т.д.) [11,12];

- в виробництві деяких технічних виробів (фільтрувальні матеріали для технічних деталей, фільтри для сигарет, мембрани для мікрофонів)[13];

- в текстильній промисловості (колагенові нитки, волокна і шерсть).

Виробництво желатину, клею і білкового гідролізату:

Призначення і властивості желатину, клею і білкового гідролізату визначається хімічним складом і вихідною сировиною. В якості сировини можуть бути використані як дублені, так і не дублені відходи. Із не дублених відходів отримують харчовий желатин, клей високої якості, білкові гідролізати, які можуть бути використані в харчовій, медичній і фармацевтичній промисловості.

Із сировинних відходів можна отримати желатин високої якості. Доведено, що в результаті контурування з одного боку зменшується витрата сировини (на 5-6%) і втрати шкіри в виробництві взуття (на 2-4%), а з іншої – створюються додаткові (до 4-6%) ресурси харчового білка – високоякісної колагенвмісної сировини для виробництва харчового желатину [3].

Шматки шкір, отримані при контуруванні шкіряної сировини, піддають промивці→відмочуванню→промивці→зневолошенню→золінню→промивці.

Після цього отриману голину суміш направляють на виробництво желатину. Якщо необхідне транспортування суміші на підприємства харчової промисловості, то виконують її консервування суспензією гідроксиду кальцію (200-210 г/л в перерахунку на CaO).

Переробка відходів шкіряного виробництва на желатин дозволяє отримати значний прибуток. Використання міздрі шкір тварин на клей не рентабельно, оскільки вихід клею складає всього 2-4% від перероблюваної білкової маси. У зв'язку з цим м'ясокомбінати і шкіряні підприємства часто змушені вивозити сировинну міздрю у відвали. На підприємствах, де виробляють міздрену голину, в міздрю потрапляє значна кількість прирізків м'яса і жиру, що знижує якість клею і ускладнює його виробництво.

В нашій країні і за кордоном приділяється велика увага переробці відходів шкіряної промисловості на корм для худоби. Це обумовлено перш за все браком білкових кормів, а також відносною простотою методів переробки цих відходів.

Сировиною для отримання білкових кормів можуть бути дублені і не дублені відходи. Переробка не дублених відходів, отриманих до процесу зоління (міздри, крайових ділянок шкур, сировинної стружки і т.д.) полягає в частковому руйнуванні колагену, відділенні жиру і стерилізації отриманих кормів. Часткове руйнування колагену проводять термічним, лужним і ферментативним гідролізом. При отриманні корму із міздри її необхідно попередньо віджати. Загальна схема технологічного процесу така: відмочування (для консервованих відходів) → зневолошування (для крайових ділянок шкіри) → віджимання вологи і відокремлення жиру (для міздри) → знезолення (для крайових ділянок шкіри) → часткове руйнування колагену (гідроліз) і стерилізація → попереднє сушіння → віджимання жиру → сушіння → подрібнення → пакування, зважування, маркування.

При отриманні кормової добавки (корм із колагенвмісних відходів може бути лише добавкою, так як вміщує 26% незамінних амінокислот) із відходів після процесу зоління слід враховувати, що вміст сульфідру натрію не повинен перевищувати 60 мг на 1 кг кормової добавки. В цьому випадку в технологічну схему виробництва кормових добавок вводиться процес знезолування, який проводиться сульфатом амонію, сульфатною чи ацетатною кислотою.

Недублені відходи шкіряного виробництва переробляють для виробництва кормового борошна, яке також використовують для відгодівлі хутрових звірів. Провівши досліди на молодняку норок, песців і сріблясто-чорних лисиць встановили, що додавання в раціон тварин борошна в кількості 20-30% від перетравного протеїну тваринних кормів забезпечує нормальний ріст цуценят, покращує якість хутра [14].

При переробці сировини і напівфабрикату в шкіряному і хутровому виробництві, а також при переробці відходів залишається значна кількість жиру. Виділений жир являється важливою і цінною сировиною для інших промисловостей [15], він може бути використаний також для виробництва шкіри. Найбільша кількість жиру міститься в шкірах свиней і овець.

В процесі стругання свинячих шкур утворюється сало-сирець, яке найбільш багате жировими речовинами. Вихід із нього технічного сала становить 40-50%. Міздра і спілкова обрізь містять трохи менше жирових речовин – відповідно 10-20 і 10-15% від їх маси. Із стружки, отриманої при струганні дубленого напівфабрикату вихід технічного сала складає 15%.

Сировинна міздра містить значну кількість жиру, що залежить перш за все від породи овець і складає від 6 до 16% від маси міздри. Із неї також можна виділити шерсть (6-8%) і клей. В міздрі, отриманій після міздріння голини міститься дещо менше жиру – 3-4%. В обрізках готових шкір також містяться жирові речовини, особливо багато їх в юхті.

Основна маса колагенвмісних відходів містить жирові речовини в більшій чи меншій мірі. При отриманні желатину, клею і білкового гідролізату із таких відходів в технологічній схемі передбачений збір жиру. В процесах відмочування, знежирення і зоління овчини і свинячої сировини в стічні води потрапляє значна кількість жиру. Так, наприклад, розчин після відмочування овчини містить 1,4 г/л жирових речовин, а відпрацьована зольна рідина при обробці свинячої сировини – більше 10г/л. Із твердих відходів (міздра, сало-сирець, спілкова обрізь) жир отримують розтопленням. В процесі салотоплення в котлі, в нижній його частині накопичуються білкові речовини і шквара (залишки жировмісних відходів після їх перетоплення), в верхній частині котла – витоплений жир. Жир очищають, а шквару ще раз піддають перетоплюванню разом зі свіжо завантаженою сировиною, раніше обробленою розведеною сульфатною кислотою, чи відправляють її на переробку для виробництва добрив і добавок до кормів [16]. Із стічних вод жирові речовини виділяються за допомогою спеціальних жиро-вловлювачів. Жир після емульгування може бути використаний для жирування юхти і шкір для низу взуття, а після сульфування – для жирування шкір хромового дублення [17].

Оскільки недублені відходи вміщують значну кількість азоту (до 7% від загальної маси), перспективним напрямком їх використання є переробка з метою отримання добрив. Найпростіший спосіб використання відходів –

внесення їх в ґрунт без попередньої обробки. Таким шляхом використовували шкіряний пил, який вносили в ґрунт під посіви картоплі, коренеплодів і виноградники.

Добрива з шкіряної стружки є складними органічними композиціями з великим набором макро- і мікроелементів. Ці добрива сприяють створенню гумусу, поліпшенню ґрунту та підвищенню врожайності, рослини менше піддаються захворюванням і вражаються шкідниками.

Використання відходів для виробництва добрив сприяє більш економічній роботі шкіряно-взуттєвих підприємств, оскільки знижує витрати на збір, транспортування відходів з територій, а також їх знищення [18].

Продукти переробки недублених і дублених колагенвмісних відходів є гарними наповнювачами при виробництві шкіри, так як вони в повній мірі зберігають унікальні гігієнічні властивості натуральної шкіри. Для наповнювання шкіряного напівфабрикату використовують міздровий клей, ферментний гідролізат недублених відходів і т.д. Додублювання і наповнювання проводять лужним гідролізатом хромової стружки, кислотним гідролізатом з використанням сульфатної, а також акрилової кислоти. Хороші результати отримані при жируванні шкіряного напівфабрикату жирною емульсією синтетичного жиру, при виготовленні якої використовували як емульгатор і стабілізатор ферментний гідролізат міздрового клею [4].

Використання продуктів розчинення і дисперсій колагену в покривному фарбуванні сприяє покращенню гігієнічних властивостей шкіри з покриттям і до збільшення його адгезії до шкіри.

Колагенвмісні відходи являються цінною сировиною для виробництва штучних шкір і шкіроподібних матеріалів. Із недублених відходів отримують волокна, із яких формують тканини і неткані матеріали. Дублені ж відходи перед використанням піддають механічному розволокненню.

Колагенові волокна можуть бути отримані різними шляхами, а саме:

- розчиненням колагену шляхом обробки ферментативними препаратами чи хімічними речовинами. Метод розчинення колагену полягає в

його лужній обробці в присутності нейтральних солей при кімнатній температурі з наступним розчиненням в оцтовій кислоті. Таким чином отримують в'язкі розчини, із яких після додання речовин, які сприяють агрегації колагену, при оптимальній температурі, рН, волокна регенеруються;

- хімічної обробки колагенових відходів до такого стану, коли продукти розчину не утворюються, а колаген тільки набухає. Цей спосіб має значення для таких видів колагенвмісної сировини, як міздра і спілкова обрізь;

- механічним розволокненням матеріалів, які містять колаген, в водному середовищі різноманітними дисковими і тарілчастими млинами.

Колагенові волокна змішують в оптимальному співвідношенні з синтетичними волокнами і відповідно до технології виробництва нетканих текстильних матеріалів отримують склеєні стрічки, які відділяють мікропористою плівкою (наприклад із поліуретану).

В даний час ряд вітчизняних шкіряних заводів постачають голинний спилок шкір ВРХ для виробництва білкової ковбасної оболонки. Для раціонального використання цього виду відходів розроблена і затверджена інструкція по отриманню та консервації голинного спилку шкір ВРХ для виробництва білкової ковбасної оболонки [6]. Випуск білкових оболонок відповідно до традиційної технології здійснюється по такій схемі: промивка і подрібнення голинного спилку – зоління – нейтралізація кислотою – промивка – механічна обробка білкової (колагенової) маси. Процес отримання білкової маси, з якої потім формується штучна оболонка для виробництва ковбас в вигляді тонкої плівки є багатостадійним і характеризується великою тривалістю.

Виготовляють штучні білкові оболонки в основному з голинного спилку, який отримують при двоїнні шкір великої рогатої худоби після зоління сировини. Завдяки специфічним особливостям структури шкір ВРХ отримують колагенові плівки відповідної якості. Ковбасна оболонка повинна володіти пластичністю наряду з механічною міцністю, тому перед її формуванням вимагається модифікація білкової маси.

Механічна міцність ковбасних оболонки визначається показниками «навантаження» і «видовження при розриві». Встановлено, що для досягнення нормованих значень цих показників штучна оболонка повинна формуватись з колагенової маси з вмістом сухої речовини 10-14%. Для збільшення пластичності плівки використовують гліцерин, крохмаль, глюкозу. Найкращий пластифікуючий ефект має гліцерин, оптимальна витрата якого складе 3% від маси білка. Без додавання пластифікаторів білкові плівки мають підвищену ламкість.

За традиційною технологією для надання ковбасним оболонкам стійкості до дії води і високої температури їх кілька разів зрошують копильною рідиною, до складу якої входить формальдегід. Для обробки плівок використовувались органічні і мінеральні дубильні речовини: формалін, гліоксаль, глутаровий альдегід, рослинні дубителі (квебрахо), алюмоамонійні галуни. При використанні рослинних дубителів отримували гетерогенні плівки з низькою температурою зварювання (до 30°C) і нерівною поверхнею. Плівки, видублені галунами також характеризувались недостатньою термостійкістю, їх температура зварювання не перевищувала 45°C. Перед дубленням з дозрілої білкової маси формувалась рівномірна по товщині оболонка, яка підсушувалась до вологості 20-25%, а потім оброблялась дубленням розчином альдегідів. Для отримання температури зварювання, яка відповідала б нормі (не нижче 56°C) проводилось розпилення дубителя. Сформовану оболонку занурювали в 3-5% розчин альдегіду на 7-10 хв., потім промивали проточною водою і пластифікували протягом 10 хв. Найбільша термостійкість 75°C була отримана при дубленні оболонки формаліном, але вміст вільного формальдегіду перевищувало допустимі значення [19].

Хромова стружка широко використовується в виробництві шкіряного картону, який являється допоміжним взуттєвим матеріалом при виробництві деталей взуття, наприклад задників, устілок і т.д. Отримання шкіряного картону – один із найбільш раціональних способів утилізації дублених відходів, так як шкіряний картон містить 70-75% шкіряного волокна [20]. Технологічна схема



виробництва шкіряного картону включає такі етапи: сортування і попередня обробка волокнистої сировини → розмел → підготовка волокнистої суміші → підготування допоміжних добавок латексної суміші → відлив, зневоднення і формування листів → пресування обезжирених листів → сушіння → оздоблення → сортування → пакування.

## **1.2 Особливості переробки рибних відходів для отримання похідних колагену**

Основні джерела промислового колагену обмежуються тими, що походять від шкіри та кісток свиней і великої рогатої худоби, які отримують на м'ясопереробних підприємствах. Через унікальність хімічних властивостей колагену шляхи використання його похідних дуже різноманітні: косметичні засоби, фармацевтичні і біохімічні препарати, згущувачі і наповнювачі в харчовій промисловості, харчові добавки у відгодівлі тварин в сільському господарстві [21]. Застосування колагенових препаратів в медичній і ветеринарній практиці засноване на їх біологічній близькості до тканин організму. Колаген – перспективна, ефективна допоміжна речовина в технології лікарських форм завдяки ряду цінних властивостей (пролонгатор, стимулятор регенерації тканин). У медичній практиці використовуються продукти розчинення колагену у вигляді волокон, плівок, губок, ниток, труб, шовного матеріалу в пластичній хірургії для лікування ран, опіків, трофічних виразок, порошків і мазей [22].

В процесі переробки риби утворюється близько 25% відходів від обсягу риби, що переробляється. На сьогоднішній день переробка колаген містких рибних відходів налагоджена не ефективно. Тому доцільним є одержання нових колаген містких продуктів з рибних відходів для різних галузей промисловості [23].

Механічні і хімічні властивості гідролізатів колагену досить бідні, що обмежує їх застосування. Розширення сфери застосування біоматеріалів, отриманих із колагенмістких відходів шкіряної і рибопереробної промисловості вимагає їх модифікації з метою формування корисних властивостей. Для

хімічної модифікації гідролізатів застосовують переважно зшиваючі реагенти [24]. Відомо застосування діальдегіду крохмалю як зшиваючого агента [25]. Але цей спосіб модифікації раніше застосовували для регулювання властивостей харчового желатину, нами ж цей спосіб модифікації застосований до похідних колагену, отриманих із шкіряних і рибних відходів.

Найпоширенішою сировиною для виділення колагену та желатину є шкіра або шкури, кістки, сухожилля та хрящі. Свиняча шкіра була першою сировиною, що використовувалася для виробництва желатину в 1930-х роках і залишається найважливішим матеріалом для великомасштабного промислового виробництва. Сировині з риби та птиці, останнім часом, приділяється значна увага, але все ще обмежене виробництво робить її менш конкурентоспроможною за ціною, ніж желатин ссавців. Що стосується риб'ячого желатину, то величезна кількість видів, що мають дуже різні властивості, спричинила зацікавленість наукового товариства в оптимізації умов його виділення, а також характеристику фізико-хімічних і функціональних властивостей отриманих желатинів в основному зі шкірних та кісткових залишків. Були розглянуті приклади виділення та гелеутворюючих властивостей желатинів з шкір різних типів та видів риб холодних водойм, таких як тріска, атлантичний лосось, пікша, минтай або хек; тропічні або субтропічні види, такі як чорна або червона тилапія, Нільський окунь, сом, жовто-плавниковий тунець, гребінка, коротко-плавниковий скад, карп; плоскі види, така як мегрим; а також головоногих, таких як гігантські кальмари [26,27].

Желатин виділений з видів риб холодної води характеризується, як правило, низькими температурами гелеутворення та плавлення ( $\sim 4-12$  °C та  $<17$  °C, відповідно), на відміну від тепловодних видів ( $\sim 18-19$  °C і  $\sim 24-29$  °C). Аналогічним чином, співвідношення значень міцності гелю, зареєстровані для видів холодної води, часто є  $\sim 100$  г/см<sup>2</sup> або навіть нижчим, тоді як желатини з видів теплої води демонструють значення вище 200 г/см<sup>2</sup>. Як порівняння, комерційні види желатину отримані з шкіри свині або великої рогатої часто

містять значення міцності гелю в діапазоні 200-300 г/см<sup>2</sup> і температури плавлення вище 30 °С. Кількість досліджуваних риб чи морських видів для екстракції желатину постійно зростає. Наприклад, за останні два роки желатин з досить хорошими гелеутворюючими властивостями був виділений зі шкір та кісток великої черепашки (*Priacanthus tayenes* і *Priacanthus macracanthus*) [28], Великої черепахи (*Priacanthus hamrur*) [29], каракатиці (*Sepia pharaonis*) [30], великої ящірки (*Saurida tumbil*) [31], групери (*Serranidaesp*) [32], хокі (*Macruronus novaezelandiae*) [33] та гігантського сома (*Pangaiastianodon gigas*) [34].

Не дивлячись на те що желатин, отриманий з рибного колагену менш універсальний, ніж желатин з колагену ссавців, він характеризується значним потенціалом як складова частина в продуктах функціонального харчування, а також для косметичних, біомедичних та фармацевтичних застосувань. Так, особливості виділення та функціональні характеристики кислоторозчинного та пепсин-розчинного колагену були опубліковані для різних видів риб, наприклад, форелі та молюсків [35], черепахи (*Pleuronectes platessa*) [36], кальмару (*Illex coindetii*) [37], глибоководної морської червоної риби [38], ниткопері риби [39], минтай далекосхідний [40], Луціан червоний смугастий [41].

Луска відіграє важливу роль у відходах рибної промисловості і може давати близько 5% матеріалу, що міститься у колагенових відходах риби [42]. На відміну від шкір, луска багата фосфатними сполуками Са, такими як гідроксиапатит і карбонат кальцію; отже, попереднє очищення від Са у рибній лусці має вирішальне значення для отримання остаточного продукту, чистоти та міцності гелю желатину. Автори встановили, що попереднє оброблення 0,2 моль/л ЕДТА надає декальцифікацію >90%, з вихідним вмістом желатину 22% та міцністю гелю 152 г, значно перевищує значення, отримані при 0,20 моль/л HCl або 1,2 г/л лимонної кислоти.

Попередньо оброблені (в автоклаві) плавники, є важливим побічним продуктом від обробки консервованого тунця, був запропонований як перспективне джерело отримання вискоєфективних желатинів, хоча і з низьким рівнем виходу готового продукту (~2%) [43]. Плавник тунця має вміст

золи на рівні 40%, отже, є необхідність у етапі демінералізації. Крім того, під час попередньої обробки паром колаген, зазнає певної денатурації, що зменшує вихід та погіршує властивості екстрагованого желатину, який демонструє нижчу гелеутворювальну здатність, емульгуючі, піноутворювальні та плівкоутворювальні властивості, ніж ті, що отримані комерційно з відходів шкур свиней.

Тверді відходи від переробки сурімі, які можуть становити від 50 до 70% вихідної сировини [44], можуть також бути сировиною для одержання желатину або колагену з невикористаних рибних ресурсів. Масовий вихід побічних продуктів при переробці тихоокеанської сурімі становить 4-8 % всієї риби, і складається з м'язів (95%), шкіри (2,1%), кісток (2,9%) та мікроскопічних фрагментів луски [45]. Встановлено, що вихідний колаген, екстрагований у формі кислоторозчинного колагену або відновлений як частково очищений колаген, має вищі функціональні властивості (емульгувальну активність, стійкість до термообробки, здатність до поглинання води та олії) у порівнянні з іншими побічними продуктами (шкура та обрізки), утворені під час одного виробничого процесу [46]. Також був запропонований як потенційний харчовий інгредієнт кислото-розчинний колаген з розчину сурімі з ментаю, який має температуру термічної денатурації трохи вище, ніж зі шкур ментаю [47].

По мірі зростання чисельності населення та зміни поведінки споживання, світовий попит на рибопродукти і готові до вживання напівфабрикати збільшується. Ці види перероблених продуктів генерують велику кількість побічних продуктів у вигляді шкіри, кісток, внутрішніх органів, голів і т. д. Ці органічні речовини вважаються побічними продуктами і є основною проблемою для рибальства оскільки вони являють собою значне джерело цінних сполук, таких як білки, жири, мінерали тощо. Хоча частина цих побічних продуктів вже використовується як у вигляді рибного борошна, так і для виробництва жиру (35% світового виробництва рибної муки було отримано з побічних продуктів рибпереробки) [48]. Вважається, що такий вид утилізації

створює дуже низьку додану вартість, але завдяки наявним технологічним досягненням можливе більш цілеспрямоване і прибуткове використання [49].

Сучасне виробництво рибопродукції супроводжується утворенням великої кількості білокмістких відходів (кістки, плавники, шкіра, луска, нутрощі підпресові бульйони і т.д.), які становлять від 30 до 70 % від маси вихідної сировини. Часткове використання даних відходів призводить, з одного боку, до втрати вкрай важливого білкового продукту для використання у харчових, кормових та інших цілях, а з іншого - до забруднення навколишнього середовища [50].

Білокмісткі відходи є джерелом колагену і продуктів його гідролізу, які знаходять широке застосування у багатьох галузях економіки. Останнім часом інтерес до рибного колагену значно зріс, це пов'язано з тим, що хвороба сказу великої рогатої худоби (губчаста енцефалопатія) стала настільки серйозною проблемою, що використання колагену тваринного походження стає небезпечно. Інформації про передачу вірусів від шкіри риб до людей немає. Крім того, рибний колаген є гіпоалергенним (так як на 96 % ідентичний людському білку) [51].

Незважаючи на те, що колаген є основним білковим компонентом шкіри риби та його конкретна гетеротримерна структура  $[\alpha 1(I)]_2\alpha(1)$  була описана раніше, було лише кілька публікацій, що описують властивості гідролізатів колагену шкіри риб [52-54], і ще менше досліджень було проведено у напрямку визначення характеристик гідролізатів, одержаних з розчинного колагену [54]. Кислото-розчинний колаген має низький вихід продукту, ферментативний протеоліз вивчають як альтернативу для підвищення виходу, одночасно одержуючи гідролізати з гарною поживною цінністю, підвищеною розчинністю та кращими емульгуючими, піноутворюючими та гелеутворюючими властивостями [55-57].

Риб'ячі шкіри можуть бути важливим побічним продуктом для деяких рибних господарств, наприклад, деякі компанії виробляють шматочки риби (філе) зі знятою шкіркою та без кісток, які утворюють значну кількість шкур та кісток у якості побічних продуктів. Однією з проблем, пов'язаних з цими побічними продуктами, є їх неоднорідність: вони походять з різних видів,

попередні умови зберігання можуть бути різними (заморожені, зберігання у розсолі), також вони можуть бути змішані з кістками або іншими побічними продуктами. Відповідне сортування цих побічних продуктів повинно враховувати ці проблеми, і одним із важливих і початкових кроків є оцінка вартості, пов'язаної з кожним типом продукту. Тому первинна хімічна характеристика та вміст колагену є важливими даними при оцінці потенційної вартості цих побічних продуктів. Низький вихід виділеного колагену можна очікувати в промислових умовах через попередню обробку та зберігання сировини. Гідроліз може подолати деякі проблеми, пов'язані з цими процедурами, збільшуючи вихід гідролізатів колагену як цільового продукту, що має багато цінних властивостей, таких як, наприклад, антиоксидантна активність [58,59].

Поживну цінність риби та нерибних продуктів моря важко переоцінити. У рибі більше повноцінних білків, а її м'ясо містить мало грубої сполучної тканини і тому значно ніжніше і соковитіше, ніж м'ясо теплокровних тварин. За харчовою цінністю м'ясо риби не поступається м'ясу теплокровних тварин, а в багатьох випадках навіть перевершує його. Рибна сировина, особливо морського і океанічного походження, містить протеїну дещо більше, ніж м'ясо наземних тварин. У рибі і морепродуктах містяться такі вкрай необхідні для людини сполуки, як незамінні амінокислоти, в тому числі лізин і лейцин, незамінні жирні кислоти, включаючи унікальні ейкозопентаєнову та докозогексаєнову, жиророзчинні вітаміни, мікро- та макроелементи у сприятливих для організму людини співвідношеннях. Особливе значення має метіонін, що відноситься до ліпотропних протисклеротичних речовин. За вмістом метіоніну риба посідає одне з перших місць серед білкових продуктів тваринного походження. Завдяки присутності аргініну і гістидину, а також високому коефіцієнту ефективності білків (для м'яса риби він становить 1,88-1,90, а для яловичини - 1,64) рибопродукти досить корисні для зростаючого організму. Білок риби відрізняється хорошою засвоюваністю. За швидкістю перетравлювання рибні та молочні продукти ідентичні і займають перше місце.

Харчова цінність риби залежить не тільки від її хімічного складу, а й від співвідношення в її тілі їстівних і неїстівних частин і органів. До їстівних частин відносять м'ясо, ікру, молочко і печінку, до неїстівних — кістки, плавники, луску, нутроці. Голови деяких риб, наприклад осетрових, їстівні, оскільки містять багато м'яса та жиру. Чим більше в рибі м'яса та ікри, тим вище вона цінується в харчовому відношенні. В даний час є вже достатньо відомостей не тільки по елементарному і загальному хімічному складу риб, але і за вмістом в них амінокислот, вітамінів та інших речовин [60].

Спеціалістами кафедри гігієни харчування та мікробіології ХДУХТ [61] була розроблена технологія білкових добавок на основі рибної колагенвмісної сировини з використанням ферментативного протеолізу шкіри риби, зокрема, горбуші та оселедця. У якості ферментного препарату використовували колагеназу, отриману з гепатопанкреасу камчатського краба. Важливою характеристикою розроблених білкових добавок є біологічна цінність білку, яку оцінювали в залежності від вмісту замісних і незамісних амінокислот. Розроблені колагенвмісні добавки містять значну кількість проліну, гліцину, аргініну та оксипроліну. Високий вміст таких амінокислот як гліцин та пролін обумовлює здатність розроблених білкових добавок виступати в якості носія макро- і мікроелементів, ароматичних речовин за рахунок утворення досить міцних зв'язків різної природи.

Побічні продукти з морепродуктів можуть бути основним джерелом поживних речовин для компосту, змішаного з відходами деревини та іншими джерелами карбону. Рибні емульсії це ще один морський побічний продукт, який використовується в сільському господарстві. Хімічні пестициди, один з основних агентів боротьби зі шкідниками, в даний час замінюється сумішами емульсій риби в деяких областях сільського господарства. Один з таких способів зрошення є результатом змішування рибної емульсії та бактерій, для запобігання утворення грибків на рослинах.

Суміші риби та інших хімічних елементів, необхідних рослині, в даний час використовуються виробниками сої, кукурудзи, журавлини та інших

культур, під час цвітіння або в інші критичні моменти в житті рослини. Встановлено, що рибні емульсії можуть бути використані в якості єдиного джерела поживних речовин як для кімнатних рослин так і для декоративних.

Сотні різних морських видів збирають у Європі та інших частинах світу. Форми дуже різноманітні, змінюючись від китів і риб до членистоногих, таких як устриці, краби, омари і морські їжаки. Частина цього врожаю може бути використана для виробництва побічних продуктів. Побічні продукти, що використовуються в сільському господарстві, класифікуються як рідкі, сухі, і свіжі або заморожені відходи. Хімічний склад цих побічних продуктів представлений в табл. 1.1 [62].

Напрямки використання побічних морепродуктів: (1) замочування насіння для підвищення проростання, (2) для підвищення виживаності при пересадці, (3) для уповільнення часу цвітіння, (4) для уповільнення старіння, (5) для боротьби з нематодами шляхом застосування «заохочувальних» бактерій, які харчуються ними, (6) рибні емульсії використовуються в якості єдиного джерела поживних речовин для кімнатних та декоративних рослин.

Рибні побічні продукти найчастіше використовуються разом з іншими поживними речовинами, щоб максимізувати якість плодів, родючість чи здоров'я рослин. Рибні побічні продукти використовуються, щоб вирівняти швидкість вивільнення азоту. Наприклад, виробники журавлини додають рибні гідролізати до азоту для уповільнення вивільнення азоту. Виробники торфу можуть отримати користь від підвищення ефективності азоту, додаючи рибні побічні продукти до первинного джерела азоту.



Табл.1.1 – Хімічний склад побічних продуктів

Поживні речовини	Рибні розчинні поживні речовини	Рибний гідролізат	Сухий зневоднений рибний гідролізат	Рибна мука	Крабова мука	Рибні відходи (необроблені субпродукти)	Морські їжаки, моллюски, нутрощі риб	Рибний компост
Азот (%)	5.04	2.38	12	9.79	5.15	1.87	0.11	0.6 - 1.2
Жир (%)	6.1	2.7	11.5	9.6	2.2	4.4	—	—
Зола (%)	10.1	4.1	6.5	19.1	41.1	3.5	40.1 - 7.9	—
Волога (%)	50	74.8	7.5	8	8	81.2	45.6 - 53.5	—
Фосфор (%)	0.57	0.09	0.6	2.88	1.58	0.15	0.04	0.1 - 0.5
Калій(%)	1.64	0.25	1.3	0.7	0.45	0.32	0.13 - 0.16	0.2 - 0.5
Кальцій (%)	0.16	0.31	—	5.19	14.46	0.05	13.72 - 15.99	—
Натрій (%)	2.45	—	1	0.41	0.88	0.09	0.488 - 0.51	—
Залізо (мг/кг)	280	—	45	550	4,350	—	—	—
Цинк (мг/кг)	43.2	—	15	144	—	—	9 - 16	—
Мідь (мг/кг)	46.6	—	4	10.3	32.7	—	0.7 - 1.0	—
Бор (мг/кг)	3	—	—	—	—	—	0.9	—
Магній (мг/кг)	300	—	100	1,500	9,400	—	5,600 - 6,700	—
Хром (мг/кг)	3	—	—	—	—	—	—	1.9 - 3.8
Свинець (мг/кг)	—	—	—	—	—	—	—	13 - 23
Кадмій (мг/кг)	—	—	—	—	—	0.09	<0.05	0.2 - 1.3
Нікель (мг/кг)	—	—	—	—	—	—	—	1.1 - 4.8
Вітамін В <sub>12</sub> (мг/кг)	506.6	—	140	122	437.6	—	—	—
Вітамін Е (мг/кг)	—	—	700	6.8	—	—	—	—

Риба та водорості використовуються виробниками столового винограду у вигляді листяного корму задля регулювання розміру грона, його форми, розміру плоду і вмісту цукру. Водорості забезпечують гормон росту, а риба забезпечує, частину мікроелементів та азот, необхідний для зростання тканин рослини. Трохи риби доданої в патоку, та велика доза гідратованого аміаку, є основою для успішного запліднення кукурудзи та сої.

Розчинні рибні поживні речовини (FSN) були найпоширенішим джерелом поживних речовин, які використовувались на сільськогосподарських угіддях в Сполучених Штатах в 1987-1988 роках. Пізніше фермери почали перехід від використання FSN до сухого рибного продукту, або сухого зневодненого гідролізату риби. Серед причин чому, фермери використовували саме ці продукти є (1) збільшення доступності та (2) зручність використання сухого рибного продукту в тому числі простота зберігання і зниження витрат на транспортування [62].

Російські вчені протягом декількох років проводили дослідження в області переробки колагенвмісних рибних відходів з метою використання останніх в кормовому та харчовому напрямках. На основі проведених досліджень розроблені способи переробки колагенвмісної рибної сировини, які підтверджені патентами [63,64].

У комбікормовій промисловості колаген використовується для виробництва гранульованих екструдованих і пластинчастих кормів з метою збільшення їх біологічної цінності, міцності гранул і збільшення часу їх розчинення при перебуванні у воді. Особливо актуально використання продуктів гідролізу колагену (рибні підпресові бульйони) при виробництві стартових комбікормів для молоді цінних порід риб і гідробіонтів (осетер, форель, лосось, морський їжак та ін.), що сприяють збільшенню відсотка їх виживання. Було виявлено, що найбільш привабливою активністю володіють такі амінокислоти (окремо і в різних співвідношеннях), як гліцин, пролін, аланін та інші. При додаванні в корм їх суміші у японських вугрів, наприклад,

споживання їжі зростало втричі. Наведені факти свідчать про важливу роль розглянутих трьох амінокислот в процесі інтенсивного росту [65].

У зростаючому організмі при природному інтенсивному вирощуванні біомаси потреба в білках на 30 % зумовлена колагеном. У той же час цей сполучнотканинний білок на 27-32 % складається з гліцину, 21-22 % у ньому становлять пролін і оксипролін і 11% аланін, що зумовлює значну потребу в цих амінокислотах, особливо в організмі, що росте. При цьому виявлена більш висока швидкість надходження в мозок молодих тварин таких амінокислот, як лізин і пролін, порівняно із зрілими тваринами. У зростаючому організмі фібрилярний білок ембріональної емалі дуже багатий проліном.

Залежно від ступеня гідролізу відходів рибопереробки можна отримати продукти з різними специфічними властивостями: збагачуючу кормову добавку (поліпептиди, вільні амінокислоти) або збільшуючу харчову привабливість корму (приманки).

У птахівництві додавання в корм колагенвмісної сировини сприяє кращій якості пір'я, скорочення терміну линьки і, відповідно, підвищення несучості, а в хутровому тваринництві здобуття якісного (міцного, блискучого) хутра.

Голландський науково-дослідний інститут рибного господарства (RIVO), пропонує застосовувати колаген в косметичній та фармацевтичній промисловості для виробництва кремів і носіїв. На думку вчених [66], колаген може стати основою для штучної шкіри, призначеної для людей з серйозними опіками, що дозволяє знизити ризик виникнення інфекційних захворювань. В університеті Хоккайдо [67] дослідниками створені штучні кровоносні судини з колагену шкіри лосося, винахід з успіхом пройшов клінічні випробування на щурах, яким замінили аорти новими штучними судинами.

У медицині рибний колаген і продукти його гідролізу широко застосовують у вигляді різних плівок, губок, ниток, трубок, пов'язок, пластирів

та інших препаратів для лікування ран, опіків, трофічних виразок, пульпітів, гіпертонічної хвороби, остеоартриту, нетримання сечі [68,69]. Виявлено протираковий ефект рибного колагену. Організовано виробництво контактних лінз з фібрилярного білка риб [68].

Колаген також знаходить застосування в поліграфії, при виробництві фотоплівок, телевізійних трубок і відеокамер, а також використовується як тримач кремнієвих чіпів в комп'ютерах і мікропроцесорах, у фарбах для автомобілів і як клей.

У харчовій промисловості колаген і продукти його гідролізу використовуються при виробництві желатину, для освітлення вин, для отримання їстівних плівок, покриттів, їстівних оболонок в якості структуроутворювача в зливках для консервів і рибних фаршів, формованих рибних виробів, при виробництві штучної ікри, бульйонів, холодців, соусів, різних оздоровчих напоїв і коктейлів і як добавки в хлібопекарському та кондитерському виробництвах.

У мікробіологічній промисловості продукти гідролізу колагену використовуються в якості поживного середовища при культивуванні мікроорганізмів [69].

Колаген дуже погано піддається дії травних ферментів. Через відсутність такої амінокислоти, як триптофан, є білком невисокої біологічної цінності. Проте останнім часом роль колагену в харчуванні переглянута. На підставі фізіологічної дії колаген можна віднести до харчових волокон. У той же час доведено, що при оптимальному поєднанні м'язових білків та колагенів показник чистого засвоєння білка максимальний. Продукти гідролізу колагену (глютин, желатин тощо) активно стимулюють секреторну і рухову функції шлунка і кишечника, викликають сприятливий вплив на стан і функцію корисної кишкової мікрофлори [70].

Одним з оригінальних напрямків переробки рибних відходів, які вміщують колаген (шкіра, луска), є виробництво шкіри, взуття, одягу та шкіргалантерейних виробів.

### **1.3. Колагенвмісні відходи шкіряної промисловості та шляхи їх переробки**

Відходи шкіряної промисловості можна переробляти для виготовлення продуктів, які використовуються в харчовій промисловості (желатин, ковбасні оболонки, гідролізати колагену чи концентрати амінокислот); в сільському господарстві (кормові добавки для домашніх тварин, азотовмісне добриво, біорозкладні плівки тощо); для отримання виробів, що використовуються в медицині (білкова упаковка для ліків, білкові носії для деяких видів лікарських речовин, колагенові протези, хірургічні нитки, трансплантати); в виробництві деяких технічних виробів (абсорбенти, фільтрувальні матеріали, фільтри для сигарет, мембрани для мікрофонів) тощо. Шкіряні відходи недублені, або після дублення сполуками хрому (wet-blue) можна ефективно використовувати для отримання наповнювальних чи плівкоутворювальних матеріалів у полімерній промисловості.

Промислове використання колагену дуже широке. Найбільша частка білків колагену, одержаних з шкіряної сировини, оброблені дубленням шкір в промисловості. Велика увага була приділена використанню білків колагену в медицині для виробництва волокон колагену (хірургічні нитки, які розсмоктуються) [71], плівки, фольга, мембрани, стрічки, каркаси (покриття ран, гемодіаліз, що заміщають сухожилля), губки, фліс (медичні тампони, лікарські резервуари) [72], труби (трубки протезування, хірургія порожнистих органів), порошки (гемостатичний агент) [73,74], розчинний колаген (ін'єкційний колаген, носій лікарського засобу), гелі (склоподібний матеріал замічник, зволожуючі агенти), і, нарешті, виробництво колагенового суглоба [75].

Білки являють собою термопластичні гетерополімери. Більшість білків є ні розчинні, ні легкоплавкі, особливо волокнисті білки, як шовк, вовна і колаген [76]. Таким чином, вони використовуються в їхньому природному стані. Лиття плівкоутворюючих розчинів дозволяє отримувати плівки [76].

Представляє інтерес дослідження можливості застосування електроформування для переробки біосумісних полімерів з добавками бактерицидних та фунгіцидних препаратів, які з тих чи інших причин не перероблялись цим способом в волокна раніше, або вимагали для такої переробки дуже високих енергетичних і фінансових витрат.

В роботі [77] описані особливості структури (діаметр — до 1000 нм) і властивості нетканих волокнистих матеріалів, які одержані способом електроформування та дають можливість застосовувати їх в якості фільтрів для високоефективної очистки газів від аерозолів. В першу чергу це так звані еко-охоронні технології, що виконують функції захисту природного середовища існування людей і забезпечення їх здоров'я. Використання нанорозмірних полімерних волокон можливо також і для доставки ліків. Відомо, що при пероральному прийомі ліків пацієнти змушені приймати набагато більшу, ніж потрібно, їх кількість. Можливе зовнішнє застосування у вигляді пов'язок, що накладаються на рани або на відкриті ділянки шкіри для їх захисту від можливого негативного впливу навколишнього середовища з одночасною безперервною терапією за рахунок наночастинок лікувальної речовини [78]. Авторами роботи [79] розроблена ЕФВ-технологія отримання з водних розчинів високо біосумісних волоконна основі натурального шовку і поліетиленоксиду. Матриці з електросформованих нановолокон також використовуються в тканинній інженерії та клітинній терапії для спрямованої доставки клітин. В цьому випадку недостатньо біологічної сумісності нановолокон, вони повинні бути ще й здатні біологічно руйнуватися, або бути біопроникними. Іншим варіантом біорозкладаної і біологічно сумісної позаклітинної матриці є

нановолокна, отримані з суміші кополімера молочної та гліколевої кислот, з желатином (денатурований колагеном) і еластином (еластичним фібрилярним білком), що надає такій матриці підвищену еластичність [80]. Область фільтрування є однією з найстаріших областей застосування нановолокнистих матеріалів, отриманих електроформуванням. Впершу чергу такі матеріали почали використовуватися для фільтрування в засобах індивідуального захисту органів дихання – в протигазах і респіраторях. Авторами [81] досліджено можливість застосування електроформування для розчинів целюлози в метилморфоліноксиді.

Широко використовується підхід, що базується на розміщенні нанорозмірних частинок лікарського засобу в нетканих матеріалах з нановолокон при стентуванні (установці спеціальних металевих або пластикових конструкцій, що мають форму циліндричного каркаса, в просвіт порожнистих органів (артерій, стравоходу, кишечника тощо), що забезпечує розширення ділянки, звуженої будь-яким патологічним процесом. Стенти покриваються декількома шарами нановолокон, що містять частки лікарської речовини, в результаті чого забезпечується тривале її виділення.

Колагенвмісні тверді відходи шкіряного виробництва – це всі види відходів від шкур, голини, шкіри, які виникли після механічних операцій (обрядка, міздріння, двоїння, стругання, шліфування), волокниста структура яких, в більшій мірі, утворена фібрилярним білком – колагеном.

До відходів не належать залишки матеріалів, які за встановленою технологією передаються до інших цехів підприємств у якості повноцінного матеріалу для виготовлення інших деталей та виробів основного виробництва, наприклад, спилок.

Відходи, отримані при переробці шкіряної сировини при виробництві виробів зі шкіри можна розділити на три групи [6]:

I. Відходи, які з'являються при переробці шкур на м'ясокомбінатах та шкір сировинних заводах (обрізь, губи, сухожилля, хрящі і т.д.); кістні відходи – залишки нижніх кінцівок; кератинвмісні відходи – рога, копита.

II. Відходи, які з'являються в процесі шкіряного виробництва: відходи при переробці шкур і голини – міздра, обрізь, підшкірний жир; відходи після дублення – стружка шкіряна, обрізь, шкіряний пил; небілкові відходи – жири, дубильні речовини і т.д.

Баланс шкіряної сировини у виробництві шкір хромового методу дублення, який складений по шкіряній промисловості України показує, що половина маси сировини потрапляє у відходи (табл. 1.2) [14]. З даних таблиці 1.2 видно, що основну масу серед недублених відходів займає голинна міздра. В таблиці 1.3 наведена характеристика та основні технологічні стадії появи недублених відходів шкіряного виробництва [14].

Табл. 1.2 – Колагенвмісні відходи шкіряного виробництва

Відходи	Вміст вологи у відходах, %	Кількість відходів від маси, %	
		Мокро соленої сировини (вологість 38 %)	Абсолютно сухої речовини
Недублена голинна міздра	80,0	13,9	4,5
Спилкова обрізь	75,0	4,8	2,0
Білки які перейшли у відпрацьовані рідини	70,0	20,0	10,0

Табл. 1.3.– Основні технологічні стадії появи недублених відходів шкіряного виробництва

Технологічні стадії появи відходів	Відходи	Основні домішки
Забій Міздріння голини Двоїння голини	Недублені Міздра Голинний спилок Спилкова обрізь	Хлорид натрію Гідроксид кальцію та сульфід натрію



Недублені відходи – це крайові ділянки шкір, які утворилися при контуруванні, сировинна та голинна міздра, голинний спилок та обрізь. Особливістю цих відходів є вміст великої кількості білка, а також, домішок які не потребують спеціальної очистки при подальшій переробці відходів. Склад недублених відходів робить їх цінною сировиною для виробництва білкових продуктів, або так званих препаратів колагену. Серед недублених відходів на долю міздри припадає в середньому від 15 до 30 %. В ній міститься від 5 до 15 % білка. Світова шкіряна та хутрова промисловість є джерелом 600-800 мільйонів тон цього продукту, з якого можливо отримати тони білків.

Шкіра хромовго методу дублення, спилок та обрізь є корисними матеріалами для отримання міздрового клею, технічного желатину, та водостійкого колагену. Вищевказані продукти можуть бути отримані шляхом обробки перекисом водню, щоб викликати мацерацію, подрібнення і екстракції з отриманням виходу побічного продукту ~ 95 % [82,83].

Також отримують біорозкладні плівки на основі гідролізатів хромової стружи в м'яких лужних або кислих середовищах. Проте, характеристики продуктів залежать від складу вихідного продукту (хромвмісних відходів) і від конкретних умов обробки [84,85].

Полімерні композиції широко використовуються для передпосівної обробки насіння різних сільськогосподарських культур з метою підвищення їх швидкості росту та урожайності.

Відома полімерна композиція для передпосівної обробки зерна [86], яка містить суміш біологічно активних речовин і носія, взятих у співвідношенні (3÷10):1, яка наноситься на зерно на першій стадії, та водорозчинний полімер-плівкоутворювач, який наноситься на другій стадії. Як біологічно активні речовини використовують солі металів (сульфати цинку, кобальту, купруму, мангану, молібдат амонію), борну кислоту, протравники, підсилювачі росту, як

носії – торф, тирсу, лігнін з розміром частинок 0,5-3мм, як водорозчинний полімер-плівкоутворювач використовують натрієву сіль карбокси-метилцелюлози.

Взаємодія між собою компонентів композиції може призвести до погіршення основних властивостей, що може повністю дезактивувати роль відомої композиції в передпосівній обробці зерна, а можливий приріст урожаю зеленої маси не перевищує 5-7% порівняно з контрольним необробленим зразком зерна. Крім того, нанесення такої композиції за рахунок багатостадійності та використання великої кількості компонентів, зокрема токсичних (протравник гексатіуран), значно ускладнене.

Відома композиція для обробки зерна кукурудзи [87] на основі полівінілового спирту і кукурудзяного крохмалю для підвищення врожайності початків та зеленої маси кукурудзи. Запропонована композиція виконує захисну функцію завдяки утвореній плівці на поверхні зерен, але не містить стимулюючих речовин, мінеральних чи органічних добрив, що обмежує її використання у сільському господарстві при вирощуванні інших культур.

Відома також композиція для передпосівної обробки насіння, що включає плівкоутворювач та біологічно активну речовину [88]. Композиція містить гідролізований крохмаль або ксантанову смолу як плівкоутворювач, солі цинку, молібдену, мангану, кольбату, купруму в різних співвідношеннях і борну кислоту як біологічно активні речовини, та комплексні мінеральні добрива - всі види нітратних, фосфатних і калійних добрив, які попередньо змішуються та хімічно не взаємодіють між собою, наприклад, амофос, суперфосфат, нітрофоска та інші. Недоліком такої композиції є використання великої кількості компонентів, зокрема мінеральних добрив, біологічно активних речовин, що ускладнює передпосівну обробку зерна і може призвести до неконтрольованого забруднення ґрунтів хімічними сполуками.

#### **1.4. Білкові дисперсії з відходів шкіряного виробництва в медицині та косметології, в харчовій та легкій промисловості**

До позитивних властивостей колагену слідуює віднести також здатність хімічно взаємодіяти з лікувальними засобами за рахунок великої кількості функціональних груп. При цьому покращуються не тільки властивості іммобілізаційних речовин, але і надається сприятлива дія на організм. Завдяки унікальним властивостям колагенів губки застосовуються в якості носіїв ліків уповільненого виділення з ефектом резервуара, а в суміші з лікувальними препаратами – для лікування опіків, ран, пролежнів, виразок.

В поєднанні з гемостатичними речовинами колаген застосовується при операціях в якості кровезупиняючих засобів у вигляді порошка чи полотна, ранозаживляючих колагенових гелей.

Колагенові матеріали і клейові композиції успішно застосовуються для герметизації поверхневих дефектів легень. Використання колагенових матеріалів є ефективним методом профілактики післяопераційних ускладнень, пов'язаних з порушенням герметизації легеневої тканини [ 89,90].

Вперше розроблена технологія виготовлення комплексного антисептичного колагенвмісного засобу Колмедокс. Засіб являє собою світло-коричневу рідину у формі розчину, яка має в складі доксициліну 20 мг, метронідазолу 20 мг, хлоргексидину біглюконату 4 мг, лідокаїну 5 мг, колагену 1 мг та розчинника (триетилгліколь) до 1,0 см<sup>3</sup>. Введення в склад колагену 1 мг/см<sup>3</sup> призводить до сповільнення вивільнення *in vitro* антисептичних компонентів на 24 години в порівнянні з контрольним зразком (без колагену). При вмісті колагену 5 мг/см<sup>3</sup> в антисептичному засобі, елімінація диоксицикліну, метронідазолу та хлоргексидину біглюконату сповільнюється в два рази – з 36 годин до 72 годин [91,92].

Матеріали на основі колагену та альгілату натрію володіють високою біологічною спорідненістю, покращеними фізико-механічними властивостями,

збільшеним строком розсмоктування та можуть бути використані як в медицині в якості покривів ран та опіків, так і в біохімічній промисловості в якості основи текстурованих харчових форм та геле-утворювачів.

Вивчення тканинної реакції на імплантований колаген показало, що спочатку з'являється асептичне запалення в навколишній тканині, яке на відрізняється від звичайного травматичного запалення. Ресорбція імплантованого колагену має в основному клітинний характер, при чому головну роль в цьому процесі відіграють макрофаги [93].

Колагенові матеріали у вигляді плівок та паст застосовують для лікування стоматологічних захворювань [94]. При чому основною перевагою екзогенного колагену стоматології вважають здатність розкладатися та утилізуватися в організмі з повним вивільненням введених в його склад лікарських форм, надає гемо статичну дію.

На основі колагену випускаються препарати для післяопераційного лікування рубців та шрамів, особливо на обличчі (Byberm – США, Koken Atelocolagen – Японія).

Косметологи широко використовують в складі косметичних та миючих засобів гідролізати колагену. Він обмежує набухання волосу в розчинах ПАР, особливо у лужному середовищі, понижує їх подразнюючу дію на шкіру та слизові оболонки очей, виконує захисну та піно стабілізуючу функції в складі пінних препаратів для ванн та душу. Засіб для укріплення волосу на основі колагену та мукополісахаридів посилює обмін речовин, покращує кровообіг, зменшує сухість шкіри голови та відновлює пошкоджену структуру волосу [95].

Білки тваринного походження використовуються при виробництві емульсованих та грубо подрібнених м'ясопродуктів. Варених ковбас, сосисок, напівкопчених, варено-копчених ковбас, цільном'язових продуктів зі свинини, яловичини та м'яса птиці, рублених напівфабрикатів.

В залежності від виробничих умов способи введення тваринних білків можуть бути наступними: у сухому вигляді, у гідратованому вигляді, у вигляді гель-форми, у складі білково-жирової емульсії, у вигляді гранул.

Завдяки хімічному складу та функціональним властивостям, тваринні білки є альтернативою соєвим ізольованим білкам та можуть використовуватись при виробництві м'ясних продуктів з метою повноцінної заміни м'яса, підвищення харчової та біологічної цінності, покращення органолептичних властивостей, посилення м'ясного смаку та зниження собівартості м'ясних продуктів.

Застосування тваринних білків з колагенвмісної сировини дозволяє збагатити м'ясні продукти харчовими волокнами, істотно покращити реологічні властивості харчових продуктів, перш за все консистенцію. Вони виконують роль стабілізаторів, покращують зовнішній вигляд продукції [96].

Ральф Хэдден [97] запропонував використання та отримання колагенових волокон з колагенмістких тканин тварин. Винахід стосується покращення якості протеїнових продуктів. Відповідно до винаходу матеріал тканини подрібнюють, сушать застосовуючи любий метод сушіння чи дегідратації. Потім висушений матеріал знову подрібнюють, переважно через сито з розміром комірок 3,0-3,5 мм. Таким чином продукт може мати довжину окремих волокон до 10 мм. Любе підвищення температури під час проведення процесів подрібнення та сушіння бажано проводити на мінімальному рівні. Отримане відповідно винаходу колагенове волокно можна додавати до протеїнових продуктів або до таких які містять м'ясо, рибу чи рибні вироби, для кімнатних тварин диких тварин та риб, а також в косметичних чи медичних продуктах.

Використання ферментів у переробці твердих шкіряних відходів стає все більш і більш важливими, а саме міздрі та шкіряної стружки. Робота португальських вчених присвячена ілюстрації можливості застосування

ферментів для переробки стружки вет-блу [98]. Були зроблені паралельно два підходи. Для перероблення стружки вет-блу, класичний метод передбачає подрібнення, агломерування та сушіння. У даній роботі, подрібнення не виконували, замість цього використали кислу протеазу – пепсин, з наступним агломеруванням за допомогою глутаральдегіду. Отриману пасту потім пресують і сушать. У другому випадку використовували лужну протеазу QN20, яка повністю переробляє стружку вет-блу і відділяє хром зі шкіри. Хром може бути потім видалений, а гідролізат використовуватися в якості замітника для оздоблення шкір. Пепсин більш ефективний фермент, який дає краще сплетіння пучків колагенових волокон. В цій роботі було продемонстровано, що ферментативна технологія має великий потенціал у шкіряній промисловості. Зокрема, для утилізації твердих відходів, а саме хромової стружки.

Існує два способи використання ферментів: з одного боку, ферменти можуть бути використані для підготовки стружки до виробництва шкір-картону, а з іншого для отримання гідролізату, який може замінити, повністю або частково, казеїн який в даний час застосовується в шкіряному оздобленні.

В останні роки зростає інтерес до використання біорозкладних матеріалів через глобальне потепління та хвилювання стосовно екологічної ситуації стічних вод. Полівініловий спирт (ПВС) дуже широко застосовується у пакувальній промисловості через свою гарну герметизуючу здатність, механічні та термохімічні властивості. Але його швидкість біорозкладення є дуже повільною. І дотепер пропонують безліч методів та шляхів пришвидшення переробки ПВС, одним з найпростіших це поєднання останнього з біорозкладними матеріалами.

Желатин, який отримують в результаті переробки шкіряних відходів, дешевий та відновлюваний ресурс який володіє чудовим біорозкладанням та зазвичай використовується для створення розкладаємих матеріалів на основі ПВС. Але через малу різницю температури плавлення та розкладання,

препарати готують у розчинах, що потребує великих енергетичних затрат на тривалість обробки, а також велику кількість води.

Тому для подолання вищезгаданих проблем, беручи до уваги чутливість колагену до температури та механічних впливів, запропоновано метод реактивної екструзії [99]. Екструдер використовують як продовження реакції/процесу для модифікації полімерів, та забезпечує вищий та ширший діапазон в'язкості, більш точний температурний контроль та здешевлення продукції.

Голинний порошок був приготований відповідно до стандартів, відходи зведеної зеленої голини були сперш промиті, знезолені та видалені не колагенові компоненти. Потім голина була дегідратована етанолом та висушена у вакуумній сушарці. Потім висушену голину подрібнювали через сито №30. Спершу голинний порошок та ПВС були змішані в мішалці а потім пластифіковані відповідною кількістю води. Потім поміщений у екструдер з розміром отворів 20 мм та довжиною 25, температура екструзії 145 °С та швидкість крутіння 25 обертів на хвилину.

Відходи зеленої голини менш забруднені хімічними матеріалами ніж дублений напівфабрикат чи краст, і тому може бути джерелом для виробництва продуктів таких як колаген, желатин чи гідролізати колагену. В роботі Китайських вчених [100] різні фізико-хімічні властивості колагену, желатину та гідролігатів отриманих із відходів зеленої голини бичини були порівняні з метою визначення кращого методу утилізації останніх для виробництва біоматеріалів або їх складових.

Було проведено підготовку зразків желатину та гідролізату колагену перед випробуваннями наступним чином, голина спочатку дозольовалась вапном 3-4 % та гідроксидом натрію 0,5 % протягом двох тижнів. Дозолені відходи промивались та нейтралізувались до рН=5,6-6,0 за допомогою 1,5 % HCl. Желатин (типу В) був екстрагований приблизно 5 разів від 70 до 90 °С з

інтервалом 5 °С. Гідролізат колагену готувався гідролізуванням желатину застосовуючи 0,02 % м.ч. трипсину (1:250) при 40 °С протягом 4 год. Розчин сушили за допомогою розпилюючої сушарки. Концентрації зразків визначали методом Biuret.

Отримані результати демонструють, що колаген отриманий з відходів зеленої голини, має великий потенціал для утилізації біоматеріалів ніж желатин та гідролізат колагену через свої специфічні фізико-хімічні властивості, а саме мембрани колагену мають довший ендотермальний пік, специфічну структуру та кращі фізико-механічні властивості порівняно з желатиноюю мембраною. В свою чергу гідролізат колагену та желатин мають меншу молекулярну масу, ширше розподілення молекул, нижчу ізоелектричну точку, не виявляють здатності до фібрилоутворення та легко піддаються впливу протеїнази.

Таким чином, 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.

З аналізу науково-технічної літератури можна зробити висновок про те, одержання гідролізатів із колагенмістких відходів різних галузей промисловості, зокрема м'ясо-, рибопереробної та шкіряної, із збалансованим амінокислотним складом є передумовою для ефективного використання отриманих продуктів у тваринництві, сільському господарстві, харчовій і фармацевтичній промисловості.



## РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

**Об'єкт дослідження:** фізико-хімічні процеси переробки колагенвмісних відходів шкіряної та рибопереробної промисловості для одержання і застосування матеріалів, отриманих на їх основі.

**Предмет дослідження:** комплексні екологічно безпечні технологічні процеси переробки колагенвмісних відходів.

### 2.1. Характеристика колагену, як предмету досліджень

Серед найпоширеніших речовин в природі білки займають особливе місце, причому і колаген і кератин становлять основу живих організмів. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню цих предметів, до цього часу їх склад і структура вивчені недостатньо. Оскільки білки широко використовуються в різних сферах життєдіяльності людства, то недостатня інформація про них ускладнює розробки нових технологічних процесів для отримання різноманітних матеріалів.

Колаген є представником класу білків, які називаються склеропротеїни. В деяких тканинах колаген є переважаючою органічною речовиною. Об'єктом переробки є переважно колаген шкіряного покриву та кісток сільськогосподарських тварин, які є побічним продуктом м'ясної промисловості.

На теренах колишнього Радянського Союзу останні фундаментальні дослідження структури колагену та механізмів його взаємодії з реагентами різної природи проводились в кінці 60-х - на початку 70-х років 20-го сторіччя російським вченим А.М. Михайловим, результати яких викладені в роботі [101]. З того часу, як у вітчизняній так і у зарубіжній літературі з'явилися відомості, що дещо відрізняються від визначених раніше закономірностей. Уточнені дані, які характеризують різні рівні структури колагенів різних типів та порядок чергування амінокислотних залишків при формуванні проколагенового ланцюга

(первинна структура) [102-104], квантово-хімічними методами визначені особливості пептидного зв'язку та його параметри [105], визначені особливості внутрішньо молекулярних водневих зв'язків та їх роль у формуванні потрійної спіралі (вторинна структура) [106].

Відповідно до сучасних уявлень про колаген, до складу шкіри тварин входять 7 типів колагену з відомих 20, які відрізняються хімічною й геометричною структурою [104]. До основних відносять типи I, III, IV, V, VI, VII (табл. 2.1). Як і всі білки, колаген відноситься до типу природніх високомолекулярних сполук, в яких при вивченні потрібно розрізняти ряд послідовних структурних рівнів. Вони відрізняються первинною структурою, обумовленою послідовністю амінокислотних залишків у поліпептидних ланцюгах, а всі інші типи колагенів відрізняються також і геометричною формою елементарних волокон (рис 2.1).

Табл. 2.1 – Основні типи колагену шкір тварин

Тип	Молекулярна формула [117]	Розподіл в тканинах [104]
<i>Колаген фібрилярної будови</i>		
I	$[\alpha_1(I)]_2 \alpha_2(I)$	шкіра, кості, сухожилля, зв'язки
III	$[\alpha_1(III)]_3$	шкіра, кровеносні судини
V	$[\alpha_1(V)]_2 \alpha_2(V)$	як для типу I
<i>Колаген лускатої будови</i>		
IV	$[\alpha_1(IV)]_2 \alpha_2(IV)$	базальні мембрани
<i>Колаген з фібрилами у вигляді "намиста"</i>		
VI	$[\alpha_1(VI)]_1 [\alpha_2(VI)]_1 [\alpha_3(VI)]_1$	з'єднує волокна колагену типу I
<i>Колаген з фібрилами якореподібної будови</i>		
VII	$\alpha_1(VII)_3$	багатошаровий лускатий епітелій

Молекула колагену типу I має структуру триплету, який складається з двох різних поліпептидних спіралей, що позначені  $\alpha_1(I)$  і  $\alpha_2$ , причому  $\alpha_1(I)$  повторюється двічі [102,108]. У структурі колагену є відносно впорядковані кристалічні області, утворені вуглеводними ланками поліпептидних ланцюгів, які

перебувають на мінімальній відстані один від одного [109]. Внаслідок цього ці області виявляються важкодоступними для проникання хімічних речовин. Кристалічні області перемежуються з аморфними областями. Неупорядковані аморфні області виникають завдяки наявності великої кількості бічних ланцюгів, утворених радикалами залишків амінокислот, що розміщуються по різні боки утвореного  $\alpha$ -спіраллю уявного

циліндра. При цьому, амінокислоти колагену мають як стабілізуючий вплив на спіраль (аланін А, валін V, лейцин L, фенілаланін F, метіонін M, гістидін H), так і дестабілізуючий (гліцин G, глютамінова кислота E, аспарагінова кислота D, аргінін R, лізін K, треонін T, серин S) [105]. Дестабілізуюча дія амінокислотних залишків кислотного і основного характеру проявляється завдяки зарядам бокових груп, тому що сили відштовхування однойменних зарядів більші міцності стабілізуючих

водневих зв'язків [110]. Разом з цим такі амінокислоти як пролін і оксіпролін, просторово, в спіральну структуру не вкладаються. На цих ділянках напрям поліпептидного ланцюга змінюється на  $103^\circ\text{C}$ , а спіральна структура порушується. Кислотно-основні властивості радикалів забезпечують гідрофобну чи гідрофільну природу окремих ділянок поверхні  $\alpha$ -спіралі. При цьому неполярні (гідрофобні) радикали амінокислот, намагаючись уникнути контакту з полярними групами води, орієнтуються всередину молекули, тоді як полярні (гідрофільні радикали) знаходяться на поверхні молекули. Частина гідрофобних радикалів може

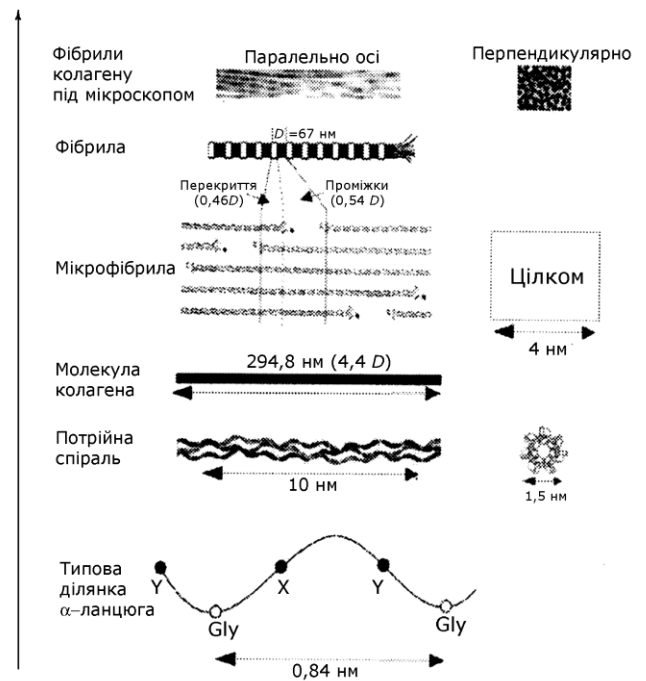


Рис. 2.1 Характеристика структури колагену типу I [111]

залишитися на поверхні білкових молекул. Така конформація молекули є найвигіднішою з енергетичної точки зору.

Ще однією особливістю колагену є те що його можливо виділити з організмів не тільки в широко розповсюдженій волокнистій формі, але і у вигляді молекулярно-дисперсного розчину, який містить білок, що називається тропоколагеном.

Розглянута структура колагену викликає різноманіття міжланцюгових і міжвиткових зв'язків, що утворюються в результаті взаємодії функціональних груп бічних радикалів сусідніх поліпептидних ланцюгів і витків. У формуванні структури і функцій білків взагалі і колагену насамперед, важливу роль відіграють пептидні зв'язки. Встановлено, що довжина зв'язку між вуглецем карбонільної

групи та азотом аміногрупи  $\begin{array}{c} \text{---C---N---} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$  в пептидах значно менша, ніж в інших органічних сполуках. Квантово-хімічними дослідженнями встановлено, що пептидний зв'язок є проміжним між подвійним і простим зв'язком [101]. Ця особливість пептидного зв'язку зумовлює його таутомерне (кетоенольне) перетворення (рис. 2.2):

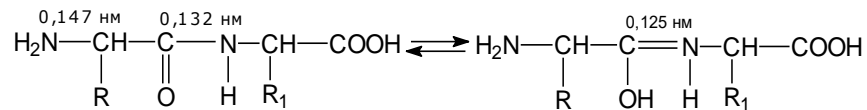


Рис. 2.2 – Хімічні особливості пептидного зв'язку

Багато властивостей колагену залежать від вмісту води. Наприклад, термічна стабільність безводного колагену сягає 200 °С, а для повністю гідратованого колагену вона становить всього 60 °С [105]. Аналогічна відмінність спостерігається і для дубленої шкіри [112]. Шкіра хромового дублення із вмістом вологи 50% має температуру зварювання 105 °С та 135 °С за вмісту вологи 3%. Шкіра рослинного дублення із вмістом вологи 35% має температуру зварювання 87 °С та 140 °С за вмісту вологи 8%.

Таким чином, колаген має високу потенційну здатність до взаємодії з різними реагентами, однак для її реалізації необхідно створювати певні технологічні умови шляхом підготовки структури колагену з метою збільшення доступності активних груп білків до відповідних реагентів.

## 2.2 Фізико-хімічні властивості, особливості гістологічної будови і амінокислотного складу рибної сировини

Рибна сировина, особливо морського і океанічного походження, містить протеїну більше, ніж м'ясо наземних тварин. У рибі і морепродуктах містяться незамінні амінокислоти (табл. 2.2), в тому числі лізин і лейцин, незамінні жирні кислоти, жиророзчинні вітаміни, мікро- та макроелементи у сприятливих для організму людини співвідношеннях.

Таблиця 2.2 – Амінокислотний склад рибного і тваринного колагену

Амінокислоти	Колаген ссавців	Лосось	Тріска	Тілапія	Скумбрія
Gly (G)	33,4	18,1	24,0	20,4	3,4
Pro (P)	13,2	10,3	11,0	15,0	3,8
Ala (A)	10,7	11,2	7,9	9,3	5,4
Нур (X)	8,3	20,0	6,5	10,3	5,4
Glu (E)	7,5	7,1	10,2	8,8	14,8
Arg (R)	5,0	7,0	8,3	8,7	5,6
Asp (D)	4,9	4,8	6,3	5,2	10,3
Ser (S)	3,2	3,3	6,7	3,1	4,3
Leu (L)	2,8	2,5	2,8	2,5	8,4
Lys (K)	2,8	2,9	3,4	3,5	10,5
Val (V)	2,4	2,2	2,0	1,3	6,1
Thr (T)	1,9	3,8	2,8	2,5	4,9
Ile (I)	1,4	1,4	1,3	1,0	5,0
Phe (F)	1,3	1,6	2,0	1,9	4,6
Met (M)	0,7	1,1	1,8	1,2	3,0
His (H)	0,6	1,1	1,1	1,0	6,6
Tyr (Y)	0,4	4,0	6,0	7,2	1,2

Особливе значення має метіонін. Завдяки присутності аргініну і гістидину, а також високому коефіцієнту ефективності білків рибопродукти досить корисні для зростаючого організму. Відомо [113], що основною особливістю шкірок риб є взаємне перехрещування пучків проколлагенових волокон, розташованих шарами паралельно поверхні риби (рис. 2.3). Вміст проколлагена в шкірі риб зазвичай коливається в межах 20-30 %.

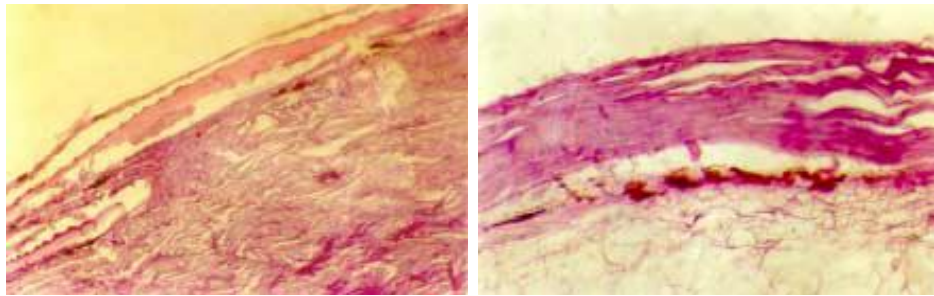


Рис. 2.3 – Гістологічна структура шкіри Скумбрії (*Scomber*) після заморожування (зрізи пофарбовані гематоксилін-еозином, збільшення 8x40)

Лицьова мембрана шкірки скумбрії складається з щільних сполучнотканинних волокон, розташованих у вигляді невеликої смужки, заснованої на вузькій базальній мембрані з одиничними пігментними включеннями. Підшкірна клітковина шкірки скумбрії займає досить велику площу і складається з павутини жирової тканини (рис. 2.3).

Для дослідження використали відходи скумбрії (тельбухи), отримані після розбирання риби. Відходи були

законсервовані за допомогою хлориду натрію (витрата солі 100 % від маси риби). Хімічний склад відходів представлений в табл. 2.3. Як видно з наведених даних, високий вміст мінеральних речовин обумовлений саме наявністю

Таблиця 2.3 – Хімічні властивості консервованих відходів скумбрії

Вміст у відходах, %	
- волога	43,5
- мінеральні речовини	38,6
- жирові речовини	5,9
- вміст загального азоту	7,9

хлориду натрію. Також спостерігається приблизно однаковий вміст жирових речовин і загального азоту [114].

### 2.3 Методи отримання гідролізатів колагену

Існує два основні способи отримання білкових гідролізатів: хімічний – під дією кислот і лугів та біологічний – під дією ферментів [115]. Кислотний гідроліз є широко поширеним способом. Найчастіше гідроліз проводять за допомогою розведених  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  або  $H_3PO_4$ . Залежно від концентрації використаної кислоти і температури гідролізу час процесу може змінюватися від 3 до 24-х годин.

Ферментативний спосіб [116, 117] є найбільш придатним завдяки тому, що проводиться в м'якших умовах і перешкоджає руйнуванню амінокислот, вуглеводів та інших речовин. Механічні і хімічні властивості гідролізатів колагену досить бідні, що обмежує їх застосування, а наявність реакційноздатних груп амінокислот дає можливість змінювати властивості гідролізатів [118].

#### Лужний метод

Луг має сильну здатність до гідролізу колагенових волокон. Лужний метод, як правило, використовується для вилучення білка колагену зі шкіряних відходів. Зокрема, використовуються лужні речовини (вапно, гідроксид натрію, карбонат натрію і оксид магнію). Для хромвмісних відходів шкіряного виробництва лужний метод також може дехромовати хромову стружку. Дехромована частка лужним методом вища, ніж кислотним методом, але вона має деякі недоліки. Наприклад, рівень гідролізу отриманого колагену високий; молекулярна маса мала; вміст золи і вміст хрому є відносно високими; лужний метод руйнує всі амінокислоти, що містять гідроксильні і сульфгідрильні групи. Таким чином, колаген, який отримують лужним методом, не підходить для харчових або медичних цілей. Щоб подолати ці недоліки, було запропоновано новий метод фракціонування для вилучення високої якості білка колагену з

хромованої стружки. Хромована стружка вперше була оброблена при легких умовах (відносно низька температура, низька доза луку і короткий час екстракції). Продукти, які легко розчиняються, було отримано в першу чергу. Потім умови екстракції були поступово посилені щоб витягти колагенові продукти, які відносно важко розчинити. Повторюючи 2 - 4 рази, екстракція була завершена [119]. Лужний метод має ряд переваг. Наприклад, метод простий; легко контролюється; задіяні реакції помірні. В даний час, цей метод використовується часто при виробництві продуктів гідролізу колагену - желатину, однак, цей метод призводить до сильного забруднення води, ґрунту і повітря. Крім того, він вимагає витрати величезної кількості води і енергії.

#### Кислотний метод

За допомогою кислоти низької концентрації можна зруйнувати зв'язки між молекулами, що призводить до набухання та розчинності колагенових волокон. Тоді оцтову кислоту, лимонну кислоту або соляну кислоту 0,5 моль/л і з рН 2-3 можна використовувати для екстракції колагену. Лимонна кислота має кращий ефект, а потім оцтова кислота, і, нарешті, розчин соляної кислоти.

За допомогою гідролізу кислотою можна дехромувати шкіряні відходи, які містять хром. Такі органічні кислоти, як щавлева та лимонна, мають більші можливості для координації з хромом, ніж карбоксильна група колагену. Кислотні радикальні іони можуть безпосередньо координувати комплекси хрому. Карбоксильна група колагену буде замінена, дехромування завершено. Швидкість дехромування кислотним методом є відносно низькою.

Вихід отриманого білка колагену при кислотному способі значно вище, ніж при лужному або ферментативному методі. Для того щоб отримати продукти з високою доданою вартістю, в процесі подальшої діяльності повинна бути виконана очистка, оскільки рівень деградації молекули колагену є виключно високим, отримані в результаті продукти матимуть відносно невеликі молекулярні маси [120].



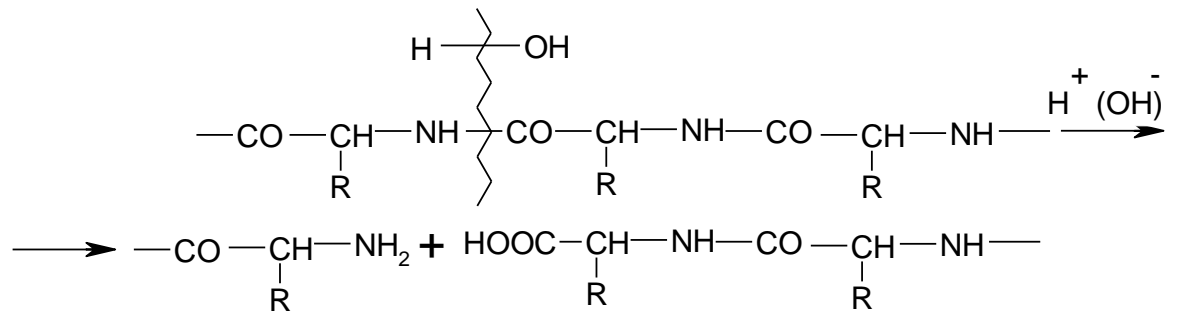
### Ферментативний метод

Використання ферменту для екстракції білка колагену є одним з найбільш прийнятих методів в даний час. Фермент має кращу селективність реакції, і він є менш руйнівним для білка колагену. Отриманий в результаті продукт матиме високу ступінь чистоти, та стабільні фізико-хімічні властивості. Крім того, цей метод має інші переваги. Наприклад, у нього умови реакції помірні, які не викликають корозії обладнання, низька енергія споживання. Проте, ферментативний метод має деякі недоліки. Наприклад, гідроліз не є достатньо повним і відбувається доволі тривалий час [121,122].

Зазвичай використовуються ферменти пепсин, папаїн. Ці ферменти діють тільки на неспіральні пептидні ланцюги білка колагену. Різні види ферментів в тканинах тварин мають оптимальні температури між 35 °С до 40 °С. Більшість ферментів, мають оптимальне значення рН від 5 до 8, наприклад, для папаїну оптимальний рН становить від 5 до 5,5, пепсин має нижче значення, від 1,5 до 2,5 [122]. Порядок здатності до гідролізу: панкреатин > папаїн > пепсин.

Таким чином, ферментативний спосіб гідролізу у поєднанні з обробкою кислотами чи лугами за підвищеної температури є найбільш придатним через те, що проводиться у м'якших умовах що перешкоджає руйнуванню амінокислот, вуглеводнів та інших корисних речовин, що містяться у відходах.

В колагені взаємодіють з кислотами і лугами аміно- і карбоксильні групи як кінцеві, так і бокових ланцюгів, карбонільні і аміногрупи пептидних зв'язків [123]. При цьому утворюються хімічні зв'язки з аміно і карбоксильними групами вільними та з утвореними внаслідок розриву внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків; відбувається руйнування електровалентних і водневих зв'язків, зокрема між групами  $-CO$  і  $-NH$  сусідніх молекул; внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків, внаслідок чого в бічних ланцюгах утворюються вільні карбоксильні і аміногрупи і нарешті руйнування амідних (пептидних) зв'язків в головних ланцюгах (деполімеризація) з утворенням вільних аміно- і карбоксильних груп (рис. 2.4).



або на заступною схемою, якщо амідний зв'язок утворений аміно- і амінокислотами (пролін чи оксіпролін)

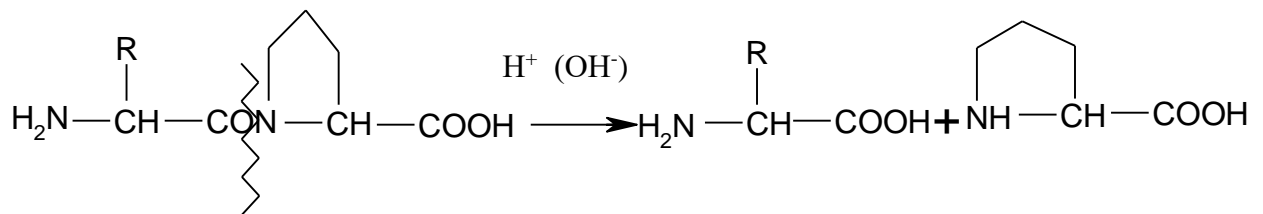


Рис. 2.4 – Схема руйнування амідного (пептидного) зв'язку

Ферментні препарати по різному діють на нативний колаген та після обробки його кислотами і лугами. Зокрема трипсин, протеаза на нативний колаген не діють взагалі. Першим основним фактором такої стійкості є наявність поперечних ковалентних зв'язків  $\text{---CO---NH---}$  між головними ланцюгами колагену. Ці зв'язки блокують доступ до основних пептидних зв'язків колагена. Крім того, перешкоджає наявність спіральної структури макромолекул колагену, стабілізованих різними зв'язками (електровалентними, водневими, ковалентними та іншими) і його четвертинна структура (субфібрили, фібрили, волокна, пучки волокон). Трипсин, протеаза діють на попередньо оброблений кислотами і лугами колаген, що викликає руйнування міжмолекулярних зв'язків і часткову деструкцію.

Вважається, що ферментний препарат типу трипсину приєднується до вільних аміногруп колагену, найближче розташованих до пептидних зв'язків (перш за все до аміногруп бокових ланцюгів) і в подальшому викликає гідроліз пептидних зв'язків в головних ланцюгах колагену, тобто відбувається деполімеризація колагену [124]. Причому руйнуються не всі пептидні зв'язки колагену, а лише ті, в утворенні яких беруть участь карбоксильні групи аргініну і лізину та аміногрупи інших

амінокислот. Оптимальні умови дії ферментних препаратів трипсину і протеази на колаген рН 8-8,2, температура 37 °С.

Пепсин, на відміну від трипсину чи протеази, діє на нативний колаген. Пепсин каталізує гідроліз пептидних зв'язків між ланцюгами колагену і частково в головних ланцюгах. Приєднується пепсин до вільних карбоксильних груп, які належать залишкам глютамінової кислоти, фенілаланіна і тирозина. Оптимальні умови дії пепсину на колаген рН 1,6-2, температура 37 °С.

Таким чином, поєднуючи обробку колагенвмісних відходів кислотами і лугами та ферментними препаратами різної природи (на основі нейтральної і лужної протеази чи пепсину) можливо забезпечити відповідний ступінь гідролізу, а отриманий гідролізат буде збалансованим за амінокислотним складом.

## **2.4 Характеристика методів досліджень**

### **2.4.1. Визначення фізико-хімічних властивостей колагенвмісних відходів, отриманих гідролізатів**

Для з'ясування хімічного складу колагенмістких відходів і отриманих гідролізатів визначали: вміст вологи, мінеральних речовин, голинної речовини (загального азоту) та речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, вміст загальних водовимивних речовин згідно [125].

*Визначення вмісту голинної речовини.* Білки шкіри складають основу «голинної речовини». Голинна речовина утворює волокнисту структуру дерми та є її найважливішою складовою частиною.

Кількісне визначення вмісту голинної речовини проводилось за методом Кельдаля через визначення вмісту загального азоту. Вміст голинної речовини розраховують за формулою, %:

$$GP = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,0014 \cdot A}{H} \cdot 100, \quad (2.1)$$

де  $a$  – кількість розчину соляної кислоти, що витрачена на титрування, мл;  $b$  – кількість розчину соляної кислоти, що витрачена на титрування в контрольному досліді, мл;  $K$  – поправка до нормальності розчину соляної кислоти; 0,0014 – кількість азоту, що відповідає 1 мл 0,1н розчину соляної кислоти, г;  $H$  – наважка шкіри, г;  $A$  – коефіцієнт перерахунку вмісту азоту на голину речовину.

Проводять три паралельні досліди. Якщо розбіжність між ними не перевищує  $\pm 0,7\%$ , то кінцевий результат буде середнє арифметичне трьох визначень. Якщо якесь визначення відрізняється від інших більш ніж на  $\pm 0,7\%$ , то воно відкидається і за результат приймається середнє арифметичне двох визначень. Якщо два визначення відрізняються від середнього більш ніж на  $\pm 0,7\%$ , то аналіз слід повторити.

#### *Визначення в'язкості колагенових гідролізатів.*

Дослідження в'язкості розчинів полімерів дозволяє отримати інформацію про властивості їх макромолекул (розмір, форма, жорсткість) та взаємодіях в системі полімер-розчинник, отримувати дані про структуру розчинів та передбачити поведінку розчинів в деяких технологічних процесах [125]. В'язкість є складною функцією багатьох перемінних, наприклад, молекулярної маси, структури та конформації макромолекул та ланцюгів полімерів, розчинюючої здатності розчинника та його в'язкості, температури, швидкості зсуву тощо.

Перед визначенням в'язкості рідини віскозиметр необхідно ретельно промити та висушити. Спочатку віскозиметр декілька разів промивають бензином, потім петролейним ефіром. Після розчинника промивають водою та заливають хромовою сумішшю на 5-6 год. Після

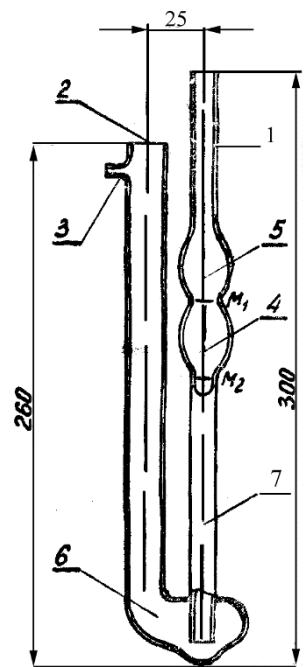


Рис. 2.5 - Віскозиметр ВПЖ-2

цього віскозиметр промивають дистильованою водою та висушують. Для більш швидкого сушіння віскозиметр промивають спиртом-ректифікатом або ацетоном. Віскозиметр капілярний скляний типу ВПЖ-2 (рис. 2.5) являє собою U- подібну трубку, в коліно (1) якої впаяний капіляр (7). Визначення в'язкості за допомогою капілярного віскозиметра полягає у визначенні тривалості витікання через капіляр певного об'єму рідини з вимірювального резервуара (4).

Для визначення часу витікання рідини на відвідну трубку (3) надівають гумовий шланг. Затискають пальцем коліно (2) й, перевернувши віскозиметр, опускають коліно (1) у ємність з рідиною та засмоктують її за допомогою гумової груші до позначки М-2. Необхідно слідкувати за тим, щоб не утворювалися у рідині бульбашки повітря. У той момент, коли рівень рідини досягне позначки М-2, віскозиметр виймають з ємності та швидко перевертають у нормальне положення. Знімають з зовнішньої сторони краю коліна (1) надлишок рідини та одягають на нього гумову трубку.

Віскозиметр встановлюють у термостат, розширена частина (5) повинна бути нижче рівня рідини у термостаті. Після витримки у термостаті не менше 15 хв при заданій температурі засмоктують рідину у коліно до однієї третьої висоти розширеної частини (5). З'єднують коліно (1) з атмосферою та визначають час зниження меніску рідини від позначки М-1 до позначки М-2.

В'язкість розраховують за формулою по середньому (з трьох вимірів) часу витікання рідини.

Відносна в'язкість ( $\eta_v$ ) уявляє собою відношення часу витікання розчину до часу витікання розчинника:

$$\eta_v = t / t_o \quad (2.2)$$

де:  $t$  – час витікання розчину, с;  $t_o$  – час витікання розчинника, с.

Питома в'язкість ( $\eta_n$ ) – відношення різниці між часом витікання розчину та часом витікання розчинника до часу витікання розчинника:

$$\eta_n = (t - t_o) / t_o \quad (2.3)$$

де:  $t$  – час витікання розчину, с;  $t_0$  – час витікання розчинника, с

Кінематична в'язкість рідини розраховується за формулою:

$$\eta_k = t \cdot K \cdot g / 9,807 \quad (2.4)$$

де:  $t$  – час витікання розчину, с;  $K$  – постійна віскозиметра (для віскозиметра з діаметром капіляра 0,99 мм складає 0,1058 мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>);  $g$  – прискорення вільного падіння у точці виміру, м/с<sup>2</sup> (на широті Києва 9,8134);  $\eta_k$  – кінематична в'язкість рідини, мм<sup>2</sup>/с.

Значення  $g$  можна розрахувати за формулою :

$$g = 9,780\ 318 (1 + 0,005\ 302\ 4 \sin^2 \varphi - 0,000\ 005\ 9 \sin^2 2\varphi) - 2 \cdot 10^{-6} h$$

де:  $\varphi$  - географічна широта місця ( $0$ ), градус;  $h$  - висота над рівнем моря (м).

#### **2.4.2. Метод іонообмінної рідинно-колонкової хроматографії**

Для проведення якісного та кількісного аналізу амінокислотного складу колагенмістких відходів та отриманого гідролізату використали метод іонно-обмінної рідинноколонкової хроматографії із застосуванням 339М автоматичного аналізатора фірми (Microtechna, Czech Republic). В основу роботи приладу покладено принцип проведення аналізу у безупинному потоці елюенту: за допомогою дозувального насосу елюент з ємності проганяється через хроматографічну колонку. На виході з колонки до елюату безупинно подається нінгідриновий реактив у певному співвідношенні з елюатом. Далі суміш елюату та нінгідринового реактиву направляється спочатку до реактора, що нагрівається до температури 95-98 °С, потім – у проточну кювету. Інтенсивність утворюваного забарвлення вимірюється фотоелементом, на який світло від джерела надходить крізь стінки кювети. Сигнали фотоелемента підсилюються та реєструються самописним потенціометром у вигляді хроматограми. Для розрахунку кількості амінокислот у зразках на колонку аналізатора попередньо наносять стандартну суміш амінокислот з відомою концентрацією кожної. На хроматограмі визначають

площу (або висоту) піка для кожної амінокислоти. Кількість мікромолей кожної амінокислоти ( $X_I$ ) у досліджуваних препаратах обчислюють за формулою:

$$X_I = S_I/S_0, \quad (2.5)$$

де  $S_I$ – площа (або висота) піка амінокислоти у досліджуваному зразку;

$S_0$ – площа (або висота) піка цієї ж амінокислоти у розчині стандартної суміші амінокислот, що відповідає 1 мікромоллю кожної амінокислоти.

Кількість амінокислоти у міліграмах одержують множенням кількості мікромолей амінокислоти на відповідну їй молекулярну масу. Якісний склад суміші амінокислот визначають порівнянням стандартної хроматограми з хроматограммою досліджуваної суміші.

### **2.4.3. Термогравіметричний та диференціально-термічний аналіз**

Термоаналітичні методи служать для дослідження хімічних і фізичних перетворень, які відбуваються під дією тепла в хімічних сполуках або, у випадку багатокомпонентних систем, між окремими сполуками [126]. Такі перетворення спричинюють значні зміни внутрішньої теплоємності системи й супроводжуються поглинанням або виділенням тепла. Ці теплові ефекти можуть бути виявлені методом диференційно-термічного аналізу (ДТА). Крім того, перетворення зв'язані так само й зі зміною маси зразка, яку можна визначити за допомогою термогравіметричного методу аналізу (ТГА).

Утворення додаткових поперечних зв'язків в результаті дублення шкір приводить до значних змін структури колагену дерми і супроводжується підвищенням його температури зварювання ( $t_{36}$ ). Зміни структури колагену приводять до змін внутрішній теплоємності системи і супроводжуються поглинанням або виділенням тепла. Термічні перетворення пов'язані також із зміною маси зразка, що можна визначити за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА).

Динамічний ТГА проводили з використанням деріватографа Паулика-Ердеї в інтервалі температур від 20 до 760 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури складала 10 °С/хв. Маса зразків складала 100 міліграм. Температурні інтервали деструкції досліджуваних зразків оцінювали виходячи з диференціальних кривих втрати маси.

#### 2.4.4. Метод ІЧ-спектроскопії

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія є одним із основних методів аналізу органічних сполук. Сучасна ІЧ-спектроскопія є експрес-методом, за допомогою якого визначаються структурні особливості органічних та природних сполук. За допомогою ІЧ-спектроскопії швидко і надійно ідентифікуються різноманітні функціональні групи: карбонільна, гідроксильна, карбоксильна, амідна, аміно- і ціано- групи та ін., а також різноманітні ненасичені фрагменти: подвійні і потрійні вуглець-вуглецеві зв'язки, ароматичні або гетероароматичні системи. Методами ІЧ-спектроскопії вивчають внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні взаємодії, наприклад, утворення водневих зв'язків.

Метод ІЧ-спектроскопії заснований на записуванні інфрачервоних спектрів поглинання речовини. Це поглинання відбувається за рахунок коливання атомів в молекулах. Коливання поділяються на валентні (коли в процесі коливання змінюються відстані між атомами) і деформаційні (коли в процесі коливання змінюються кути між зв'язками). Поглинання в ІЧ-області має форму спектра, де кожному коливанню відповідає своя довжина хвилі. Довжина хвилі для кожного коливання залежить від того, які атоми в ньому беруть участь, крім того вона мало залежить від їх оточення. Для конкретної функціональної групи (C=O, O-H, CH<sub>2</sub> та ін.) характерні коливання певної довжини хвилі, для кожної групи характерний ряд коливань (відповідно і смуг в ІЧ-спектрі). Саме на цих властивостях ІЧ-спектрів заснована ідентифікація



сполук за спектральними даними. Цей метод дає можливість визначити певні функціональні групи, а не їх кількість у з'єднаннях і їх спосіб зв'язку один з одним [127].

В процесі дослідження використовували Фур'є–ІЧ-спектрометр «Specord M-80» (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Пристрій дає можливість проводити сканування в широкому діапазоні ІЧ-спектру з малим кроком. Крім того в програмному забезпеченні пристрою реалізована можливість пошуку і ідентифікації речовини по ІЧ-спектрам за допомогою бібліотек ІЧ-спектрів. Ідентифікацію у даному випадку проводиться програмним забезпеченням пристрою і заснована на кількісному обчисленні і порівнянні ІЧ-спектрів.

Математична обробка ІЧ-спектральних смуг поглинання була проведена за програмою "Bandseparation" адаптованою до приладу "Specord M-80". За критерій правильності розкладу спектру приймали співпадіння контурів розрахованої та експериментальної смуги. Для одержання даних про вклад окремих компонент в інтегральну інтенсивність смуг було зроблено припущення, що інтегральні коефіцієнти поглинання індивідуальних смуг співпадають [128].

Пресування таблеток з галогенідами лужних металів - основний і найбільш універсальний спосіб пробопідготовки. Він полягає в ретельному перемішуванні в агатовій ступці тонкоподрібненого зразка з порошком KBr і подальшому пресуванні суміші в прес-формі, в результаті чого виходить прозора та напівпрозора таблетка. Для отримання якісних спектрів ступінь диспергування речовини повинна досягати розміру часток 2-7 мкм (можна порівняти з довжиною хвилі інфрачервоного випромінювання).

ІЧ-спектри досліджуваних матеріалів описували на основі довідкових та літературних даних [129-132]. Показники площі піків відносних густин поглинання визначені за рівнянням Гауса:

$$\text{Equation: } y=y_0 + (A/(w \cdot \sqrt{\pi/2})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x-x_c)/w)^2), R^2= 0,99552$$

Характер взаємодії досліджуваних систем оцінювали за зникненням, зміщенням та зміною інтенсивності відповідних характеристичних смуг поглинання. Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних речовин та продуктів їх взаємодії проводили відповідно до смуг поглинання характеристичних зв'язків груп атомів. Стандартними смугами вибрані для частот 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  смуга 2918  $\text{cm}^{-1}$ , а для частот 1900-400  $\text{cm}^{-1}$  - смуга 1464  $\text{cm}^{-1}$ , що характерні для валентних і деформаційних коливань СН-груп ланцюга  $\text{CH}_2$ .

#### **2.4.5. Рентген-флуоресцентний аналіз**

Рентген-флуоресцентний аналіз один з найпростіших, найточніших та найекономічніших аналітичних методів для визначення хімічного складу багатьох матеріалів. Це не руйнуючий і достовірний метод, який вимагає незначної підготовки зразків, або взагалі така підготовка не потрібна, та придатний для аналізу твердих, рідких та порошкоподібних зразків.

Настільний лабораторний рентгено-флуоресцентний аналізатор X-Supreme 8000 представляє нове покоління аналітичного устаткування для високоточного аналізу елементного складу речовин. X-Supreme 8000 OXFORD Instruments – це настільний Енергодисперсійний рентгенфлуоресцентний спектрометр, який не потребує рідкого азоту для експлуатації та зберігання. Використовуючи спектрометр X-Supreme 8000 з'являється можливість оперативного неруйнівного елементного аналізу сировини і продукції довільної форми без попередньої пробопідготовки на всіх етапах виробничого циклу або лабораторних досліджень. Прилад призначений для експресного якісного та кількісного аналізу складу металевих сплавів на вміст хімічних елементів від Ti (атомний номер  $Z = 22$ ) до U ( $Z = 92$ ) в широкому діапазоні концентрацій. Точність визначення масових часток металів не менше 0,1%.

### 2.4.6. Визначення властивостей плівок

#### *Методика визначення водопоглинання плівок*

Під водопоглинанням розуміють процес зміни маси зразків під час перебування у низькомолекулярній рідині (воді).

Розчинність зразка у воді, X (%), вираховують за формулою:

$$X = (m_2 - m_1 / m_2) \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

де:  $m_2$ - маса зразка в певний момент часу перебування у воді, г;  $m_1$ - маса сухого зразка, г.

Водопоглинання – це фізичний процес, що відбувається в часі, тому можна виразити залежність зміни маси зразків від часу перебування у рідині. Для дослідження відбираються зразки 10×10 мм та товщиною 1 мм, що не мають поверхневих дефектів. Зразки зважують з точністю до 0,0001 г, після чого їх поміщають у бюкси для набухання так, щоб вони не торкалися ємкості і відстань до стінок не перевищувала 10мм. Далі бюкси заповнюють рідиною, що повинна покрити зразок більше, ніж на 15мм. Час заглиблення зразка фіксують. Виміри проводять через певні проміжки часу (5, 10, 15, 20, 25, 30 хв). Потім зразки виймають із посудини і просушують фільтрувальним папером, поки залишки рідини не залишатимуть сліду на папері. Після цього зразок зважують на аналітичних вагах.

#### *Визначення вивільнення крохмального компоненту плівок*

Методика визначення розчинності крохмального компоненту заснована на взаємодії крохмалю з йодом в присутності йодиду калію [133]. Продукт адсорбції зафарбовано в інтенсивно-синій колір. Довжина хвиль, відповідає максимуму світлопоглинання, знаходиться в діапазоні 560...640 нм.

#### Підготовка реактивів:

а) Розчин йоду в калій йодиді. В фарфорову чашку помістили 1 г кристалічного йоду та 1,5 г калію йодиду, добавили 10 см<sup>3</sup> дистильованої води

та розтирали до повного розчинення йоду. Рідину кількісно перенесли у склянку з пришліфованою пробкою, до котрої потім добавили 20 см<sup>3</sup> дистильованої води.

б) Стандартний розчин крохмалю. В колбу об'ємом 500 см<sup>3</sup> помістили 0,25 г крохмалю та 10 см<sup>3</sup> дистильованої води, перемішали та додали 300 см<sup>3</sup> теплої води. Потім колбу нагріли на водяній бані до 90 °С, заварили розчин протягом 20 хв, після чого охолодили колбу. Готовий розчин кількісно перенесли у мірну колбу об'ємом 500 см<sup>3</sup>, довели водою до мітки та перемішали. В 1 см<sup>3</sup> приготованого розчину міститься 0,5 мг крохмалю.

#### Побудова калібрувального графіку

В 6-ти хімічних стаканах помістили 0, 2, 4, 6, 8 та 10 см<sup>3</sup> стандартного розчину крохмалю. Його об'єм у кожному стакані доводили дистильованою водою до 10 см<sup>3</sup> (відповідно додавали 10, 8, 6, 4, 2 та 0 см<sup>3</sup>) та перемішали. Отримані розчини містили у 10 см<sup>3</sup> відповідно 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 та 5,0 мг крохмалю. До кожного розчину додавали 1,0 см<sup>3</sup> розчину йоду. На фотоелектроколориметрі в кюветах з товщиною 1 см виміряли оптичну густину зафарбованих у синій колір розчинів при довжині хвилі від 540 до 670 нм. По отриманих результатах створили графік в координатах «оптична в'язкість розчину – довжина хвилі, нм». По графіку вимірювали оптичну густину в розчинах, які залишились. По отриманим даним побудували калібрувальний графік при оптимальній довжині хвилі в координатах: «концентрація крохмалю – оптична густина».

#### Визначення вмісту крохмалю в пробі

Взяти зразки розміром 10x15 мм, без дефектів, та занурити у дистильовану воду 10 см<sup>3</sup> на 20 хв. Потім зразки вийняти та до прозорого фільтрату додати 1 см<sup>3</sup> розчину йоду. Виміряти оптичну густину зафарбованого у синій колір розчину в кюветах товщиною 1 см при

оптимальній довжині хвилі визначеної раніше. По калібрувальному графіку знайти вміст крохмалю у проаналізованих розчинах.

#### **2.4.7. Методи обробки результатів експерименту і точність вимірювань**

Всі дослідження виконували в кількох паралельних пробах. Якщо для певного показника отримані значення  $a_1$ ,  $a_2$ , то його середнє значення дорівнюватиме  $a_{cp} = \frac{a_1 + a_2}{2}$ . Відхилення цих показників від середнього розраховують по формулі  $d = + (a_1 - a_{cp}) = - (a_2 - a_{cp})$  і називають абсолютним відхиленням. Відносна точність методу дорівнює  $\frac{d}{a_{cp}} \cdot 100\%$ . Нами застосовувались методи, відносна точність яких від 1 до 3%.

Величина відхилення кожного індивідуального значення  $x$  від середнього  $\bar{x}$  характеризує варіацію показника. Для оцінки варіації показника застосовували середнє квадратичне відхилення  $\sigma$ , яке розраховують по формулі:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n}}$  або  $\sqrt{\frac{\sum d^2}{n}}$ . Для характеристики ступеню варіації користувались коефіцієнтом варіації  $\varepsilon$ , який розраховували по формулі  $\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$ .

### 2.4.8. Метод електроформування

Вироби медичного призначення, зокрема за участі похідних колагену, можуть отримуватись методом електроформування [134]. В даний час застосовуються дві основні схеми процесу електроформування: капілярна і безкапілярна. На рис. 2.6 наведена схема капілярного пристрою для здійснення процесів електроформування і розпилення. Установа для безкапілярного формування також складається з ізольованої від електродів безперервно вентильованої камери, в середині якої в горизонтальній площині знаходиться формувальний електрод, який обертається, частково занурений в розчин полімеру, і осаджувальний електрод. Формувальний електрод являє собою циліндричне тіло з гладкою або рельєфною поверхнею, також він може складатися з струн, натягнутих на каркас. Джерело високої напруги підключене до розчину. Осаджувальний електрод, як правило, заземлений. Формувальний електрод при обертанні покривається шаром полімерного розчину, який постійно оновлюється завдяки обертанню. Безліч конічних утворень, так званих конусів Тейлора [135], постійно виникає на його поверхні, утворюючи струмені, при розщепленні і затвердінні яких утворюються нановолокна, які потім дрейфують

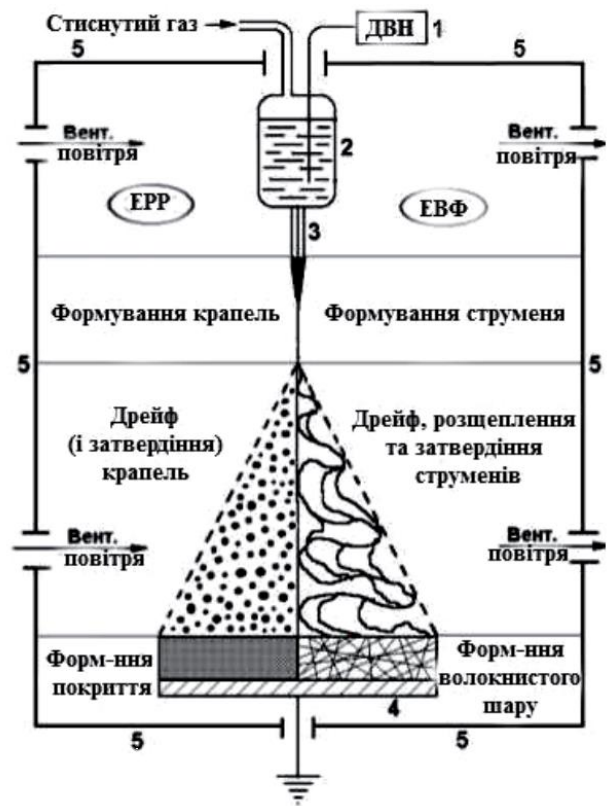


Рис. 2.6 – Схема капілярного пристрою для здійснення процесів електроформування і розпилення: 1 — джерело високої напруги; 2 — ємність з робочою рідиною; 3 — сопло; 4 — осаджувальний електрод; 5 — захисна камера

під впливом електричного поля до осаджувального електроду і укладаються щільним шаром. Осаджувальний електрод в установках безкапілярного електроформування завжди розташований над формувальним електродом, так як при іншому розташуванні важко домогтися простоти конструкції, яка забезпечила б рівномірне змочування формувального електрода полімерним розчином. Як правило, лист допоміжного тканого або нетканого матеріалу розташовується над осаджувальним електродом, вкриваючись шаром нановолокон, внаслідок чого процес електроформування може здійснюватися безперервно [136].

В даний час технологія безкапілярного електроформування, запатентована компанією Elmarco (Чехія) і відома під торговою маркою Nanospider™ [137]. Перевага волокнистих матеріалів, одержуваних за технологією Nanospider™, полягає у вузькому розподілі волокон за діаметром. Це забезпечує виробництво виробів із прогнозованими властивостями. На відміну від всіх інших способів отримання нано- та субмікрОВОЛОКОН, електроформування найбільш продуктивний процес, що має потенціал в промисловому масштабі як по капілярній, так і по безкапілярній технології [138].

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

## РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ПРОДУКТАМИ РОЗКЛАДУ КОЛАГЕНВМІСНИХ ВІДХОДІВ

### 3.1 Раціональне використання вторинних продуктів тваринного походження відповідно до екологічного законодавства України та ЄС

Тенденцією розвитку ринку харчових продуктів за останні десятиліття є зростання споживання риби та рибопродуктів. Це зумовлено тим, що цей продукт являється цінним джерелом важливих хімічних елементів та білка для організму людини, який може суттєво покращити раціон харчування та зберегти здоров'я нації. Спеціалістами доведено, що раціональна норма споживання риби і рибопродуктів на одну людину в рік повинна становити 20 кг, з них 5 кг риби прісноводних водойм [139].

За останні роки світове виробництво та споживання риби та рибопродуктів збільшилось, незважаючи на загальне зменшення світових запасів водних біоресурсів у зв'язку з загостренням екологічних проблем (рис.3.1). [140].

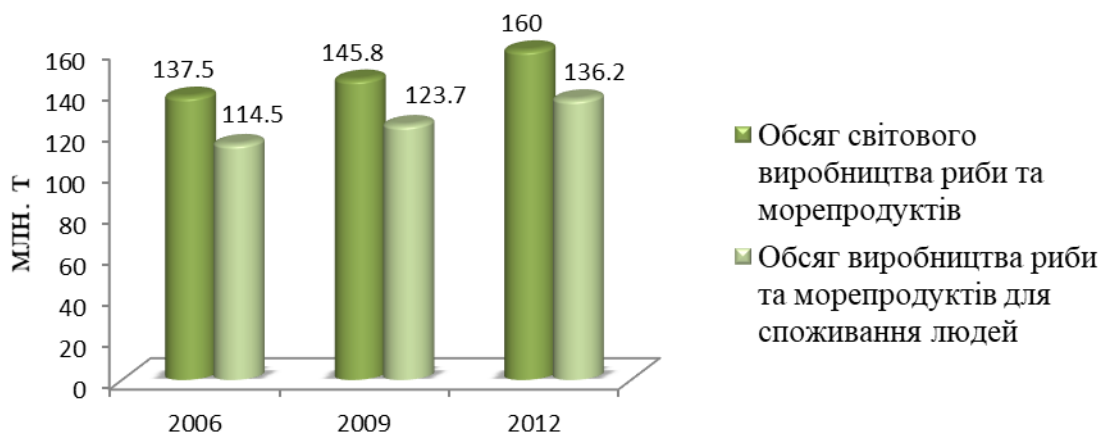


Рис. 3.1 – Динаміка обсягів світового виробництва риби та морепродуктів за період 2006-2012рр.



Згідно із останнім наявним звітом Продовольчої та сільськогосподарської організація ООН (FAO) за 2018 рік, який містить дані за 2016 рік, загальний обсяг продукції рибного господарства в 2016 році склав 171 млн. тонн, з них промисел (дика риба) - 90,9 млн. тонн, аквакультура (вирощена риба) - 80,0 млн. тонн. Слід зазначити, що вже кілька десятиліть обсяги промислу в світі істотно не змінюються і складають близько 90 млн тонн на рік. Збільшення обсягів відбувається лише за рахунок розвитку аквакультури (контрольованого вирощування риби).

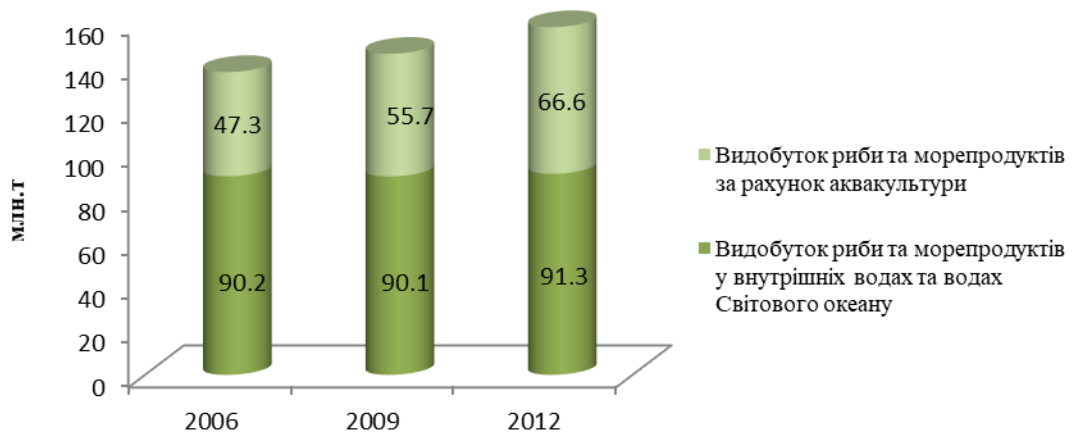


Рис. 3.2 – Динаміка структури світового виробництва риби та морепродуктів за період 2006-2012рр.

Відповідно до звіту FAO, у 2018 році загальний обсяг видобутих рибопродуктів у світі сягнув рекордних 179 млн тонн, а оціночний об'єм торгівлі ними становить близько 160 млрд дол на рік.

В результаті анексії Кримського півострова Російською Федерацією в 2014 році, в Україні знизився видобуток водних біоресурсів, з 225 тис. тонн в 2013 році до 90 тис. тонн у 2014-2019 роках. В 2019 році українськими компаніями-імпортерами було ввезено 394 000 тон риби і 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. (рис 3.3).

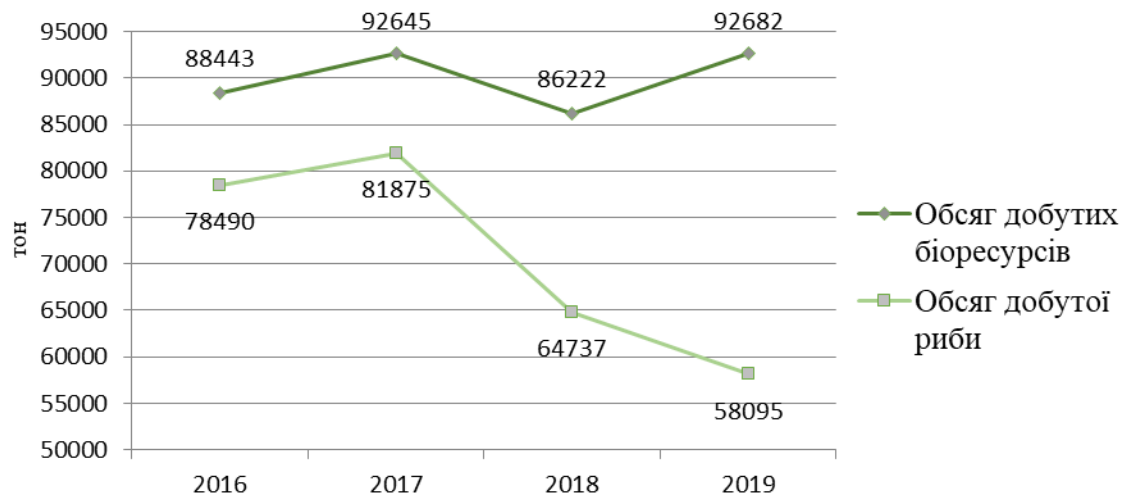


Рис. 3.3 – Динаміка видобутку водних біоресурсів в Україні за період 2016-2019рр.

У загальному обсязі світового виробництва рибопродуктів безпосередній видобуток риби становить близько 85 %, тобто 413,7 тис. тон. За оцінками спеціалістів, під час переробки риби, загальні відходи складають від 15 до 20 % від загального обсягу. Це означає, що щорічно у Україні утворюється від 62,0 до 82,74 тис. тон рибних відходів, які потребують утилізації.

За даними Державної служби статистики у 2019 році рівень споживання риби та рибних продуктів в Україні сягнув 12,5 кг на одну особу. Це на 6% більше, ніж у 2018 році (11,8 кг/о.). Загалом, протягом 2019 року фонд споживання риби та рибних продуктів склав 523,9 тис. тонн, що на 26,8 тис. тонн більше, ніж у попередньому році [141].

Незважаючи на той факт, що в Україні фактичне споживання риби і морепродуктів є нижчим порівняно з іншими країнами світу, загальний обсяг споживчих витрат населення демонструє стійкий тренд до зростання ємності вітчизняного ринку.

Зростаючі потреби у рибній продукції стимулюють збільшення виробництва та переробки риби, що стає причиною зростаючого нагромадження промислових рибних відходів, що потребують утилізації.

Рибні відходи є важливим резервом продовольчої сировини, який часто недооцінюють. На сучасних вітчизняних підприємствах рибні відходи відносяться до твердих харчових відходів, які в свою чергу поділяються на два види: I-й – це шкіра, кістки, луска, голови, хвости; II-й – це рибні нутрощі. Перший вид відходів є достатньо цінним, оскільки він використовується для виготовлення рибного борошна, ветеринарного та технічного жиру, а другий – вважається малоцінним і в переважній більшості утилізується на звалищах.

Переробка рибних відходів особливо актуальна, оскільки безпосередньо пов'язана з проблемою екології. Самі по собі рибні відходи особливого збитку природному середовищу не завдають. Однак, при великому їх накопиченні, рибні, як і будь які інші харчові відходи, здатні шкодити навколишньому середовищу загалом і людині зокрема. Це зумовлено тим, що по-перше, при їх похованні утворюється так званий звалищний газ, макрокомпонентами якого є метан ( $\text{CH}_4$ ) – 40-60 % і діоксид вуглецю ( $\text{CO}_2$ ) – 30-45 %, які здатні наносити відчутну шкоду навколишньому середовищу.

По-друге, при похованні їх не можна змішувати з іншими відходами, саме через небезпеку утворення таких небезпечних сполук, як діоксиди.

По-третє, розміщення відходів на полігонах спричиняє виведення значних земельних ділянок з господарського обігу. Вже сьогодні загальна площа полігонів та звалищ складає близько 7 тис. га землі.

По-четверте, проблема утилізації рибних відходів посилюється тим, що через їх високу вологість, вони здатні швидко загнитися, прокисати, а значить є джерелом розмноження патогенних мікроорганізмів, а також всіляких переносників хвороб – гризунів, тарганів, мух. Саме тому розміщення відходів зазначеного типу на полігонах та звалищах без відповідних робіт по їх

захороненню є вкрай небезпечним для людей та навколишнього середовища. Крім того, екологічно безпечне видалення та захоронення відходів потребує додаткових затрат.

Підписання Угоди про асоціацію між Україною, з однієї сторони, та Європейським Союзом та його державами-членами, з іншої сторони, відкриває нові можливості у різних сферах суспільного життя, включаючи й сферу охорони довкілля. Значні обсяги накопичених в Україні відходів та відсутність ефективних заходів, спрямованих на запобігання їх утворенню, ефективну утилізацію, знешкодження та видалення, поглиблюють екологічну кризу і стають гальмівним фактором розвитку національної економіки. Така ситуація обумовлює необхідність створення та забезпечення належного функціонування загальнодержавної стратегії управління відходами [142] Політика управління відходами ЄС передбачає ряд принципів, які мають загальний характер, тому їх застосування та інтерпретація спонукають держави-члени та країни-претенденти на членство в ЄС до поступової адаптації національного законодавства до європейського [143,144].

Актуальність питання обумовлена необхідністю розробки нових технологій утилізації чи повторного використання вторинних продуктів тваринного походження, зокрема колагенмістких відходів шкіряної і рибопереробної промисловості, у відповідності до вимог законодавства ЄС у галузі поводження з відходами.

Правові аспекти у сфері управління відходами (та їх окремими потоками) представлені в ЄС більше ніж десятьма директивами. З них у список Угоди про асоціацію увійшли:

- Директива 2008/98/ЄС про відходи (рамкова);
- Директива 1999/31/ЄС про захоронення відходів;
- Директива 2006/21/ЄС про управління відходами видобувної промисловості.

Право і екологічна політика Співтовариства виходять із необхідності запобігання утворенню відходів, сприяння повторному їх використанню, вторинній переробці та відновленню з метою зменшення впливу на довкілля. Пріоритетною метою при цьому постає зниження обсягів утворення відходів, перетворення їх у вторинні ресурси. Вітчизняне законодавство у цій сфері, не дивлячись на досить розвинену нормативно-правову базу, лише частково відповідає вимогам ЄС. Передусім Україна стоїть перед необхідністю переходу на нову концептуальну основу, в рамках якої пріоритетні цілі поводження з відходами забезпечуватимуть рух у напрямку «кругової» економіки з каскадним використанням ресурсів і мінімізацією обсягів залишкових продуктів. Відтак імплементація зазначених директив пов'язана із значними змінами і доповненнями в правовому полі.

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. Положення Директиви мають бути впроваджені для існуючих виробництв протягом 6 років з дати набрання чинності цієї Угоди [145,146].

У практиці поводження з відходами в країнах ЄС принциповим є поділ відходів на безпечні і небезпечні. Основна відмінність між ними – ступінь шкідливого впливу на навколишнє середовище і необхідні технології переробки та утилізації. Згідно такої класифікації побічні продукти тваринного походження можна віднести до безпечних відходів.

При складанні міжнародних і національних планів та стратегій поводження з відходами законодавство ЄС керується т.зв. «Ієрархією відходів», представленою у Рамковій директиві по відходам [147]. Розвиток спеціальних технологій переробки та утилізації відходів дозволив розширити і конкретизувати цю ієрархію. У відповідності з таким підходом, найкращою альтернативою є запобігання утворенню відходів або їх мінімізація у джерелах

утворення, зокрема через зменшення кількості предметів і матеріалів, які відправляються на остаточну утилізацію/захоронення; відмову від зайвої упаковки; закупівлю тільки необхідної кількості предметів і матеріалів; використання предметів багаторазового/тривалого користування замість одноразових там, де це можливо.

Повторне використання, переробка в сировину і вторинні продукти, спалювання або захоронення з отриманням енергії, захоронення без отримання енергії, спалювання без отримання енергії, мінімізація відходів передбачають також дії щодо зниження їх токсичності/небезпеки. Зазвичай відповідні дії передбачають зміну виробничого процесу (використання менш токсичних вихідних ресурсів, відмову або мінімальне використання токсичних матеріалів для обробки вихідної сировини тощо).

Зменшення небезпечності продуктів і матеріалів робить їх повторне використання або вторинну переробку більш привабливою та рентабельною, оскільки передбачає повну відсутність або мінімізацію витрат на утилізацію небезпечних/токсичних компонентів таких продуктів і матеріалів. При повторному використанні та вторинній переробці таких матеріалів та продуктів значно скорочується і негативний вплив на навколишнє середовище.

Відходи шкіряної промисловості можна використовувати для виготовлення продуктів, які використовуються в харчовій промисловості (желатин, ковбасні оболонки, гідролізати колагену чи концентрати амінокислот); в сільському господарстві (кормові добавки для домашніх тварин, азотовмісне добриво, біорозкладні плівки тощо) [75]; для отримання виробів, що використовуються в медицині (білкова упаковка для ліків, білкові носії для деяких видів лікарських речовин, колагенові протези, хірургічні нитки, трансплантати) [72]; в виробництві деяких технічних виробів (абсорбенти, фільтрувальні матеріали, фільтри для сигарет, мембрани для мікрофонів) тощо. Шкіряні відходи недублені, або після дублення сполуками хрому (wet-blue)

можна ефективно використовувати для отримання гнучких композитів чи плівкових матеріалів у полімерній промисловості [148].

Промислове використання колагену дуже широке. Найбільша частка білків колагену, одержаних з шкіряної сировини, оброблені дубленням шкір в промисловості. Велика увага була приділена використанню білків колагену в медицині для виробництва волокон колагену (хірургічні нитки, які розсмоктуються), плівки, фольга, мембрани, стрічки, каркаси (покриття ран, гемодіаліз, що заміщають сухожилля), губки, фліс (медичні тампони, лікарські резервуари), труби (трубки протезування, хірургія порожнистих органів), порошки (гемостатичний агент), розчинний колаген (ін'єкційний колаген, носій лікарського засобу), гелі (склоподібний матеріал замітник, зволожуючі агенти), і, нарешті, виробництво колагенового суглоба [72,74,75,149].

Вторинна переробка в сировину передбачає виробництво з відходів нових матеріалів і продуктів і/або сировини для інших товарів. Це більш економічний спосіб виробництва, ніж виготовлення тих же матеріалів і продуктів з початкової сировини.

Міжнародна наукова конференція стосовно шляхів використання м'яса та кісткової муки в якості корму, організована Єврокомісією та Європейським парламентом, започаткувала дискусію щодо відгодівлі тварин м'ясо-кістковою мукою. Європейський Парламент у своїй резолюції від 16 листопада 2000 р. Про Губчастоподібну енцефалопатію великої рогатої худоби (ГЕВРХ) та безпеку кормів для тварин закликав заборонити використання тваринного білка в кормах. Практика годування тварин білками, одержаними з тіл або частин тіла одного і того ж виду, становить ризик розповсюдження хвороби. Згідно резолюції, така практика, як запобіжний захід, має бути заборонена.

Побічні продукти тваринництва, не призначені для споживання людиною (зокрема, оброблені тваринні білки, жири, корм для тварин, шкури та вовна) є важливим джерелом доходу для частки переробної промисловості і сільського

господарства. Щоб 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 [150].

Беручи до уваги вище викладене, особлива увага має бути приділена переробці та утилізації колагенвмісних відходів шкіряного виробництва, харчової та рибопереробної промисловості.

### **3.2 Оцінка ризиків забруднення довкілля колагенвмісними відходами**

Україна належить до країн з найвищим рівнем виробництва та накопичення відходів. Найпоширенішим до останнього часу методом боротьби з ними в містах є вивезення їх на звалища.

Одним із основних і найбільш небезпечних забруднювачів на території розташування полігонів твердих промислових відходів (ТПВ) є фільтрат, що формується у відвалах полігону при взаємодії відходів з атмосферними опадами, які інфільтруються. Джерелом забруднення фільтрату в основному є розкладання харчових відходів і окислювання металів, так як процес розпаду складних органічних речовин відбувається вкрай повільно.

Фільтрат характеризується тим, що численні компоненти розпаду органічних і мінеральних речовин, свинцю, сполук миш'яку, хрому, ртуті, нікелю, кадмію та ряду інших токсичних речовин, які практично ні на жодному із сміттєзвалищ не знешкоджуються, а інфільтруються у ґрунт, а тоді потрапляють у ґрунтові води, а звідти це забруднення прямує до водного об'єкту, прилеглої до полігону ТПВ території, тобто у довкілля [151]. Хімічний склад фільтрату прямо залежить від морфологічного складу ТПВ, що у свою чергу безпосередньо впливає на вибір методу і способу очищення фільтрату. Очищення таких вод являє собою надзвичайно складну Проблему і вимагає



багатоступінчастого сполучення різних фізико-хімічних і біологічних методів, великих капітальних і експлуатаційних вкладень.

На основі літературних джерел [152] встановлено, що фільтрат містить забруднення, які характеризуються наступними показниками: мг/л: ХСК – 1500-51 тис., БСК – 1500-4800, сульфати - 650-2900, хлориди – 650-2900, залізо – 200-1700. Відомо, що більшість забруднень, переважно неорганічних, не затримуються в ґрунті під час проходження через неї фільтрату, потрапляють у підземні води і можуть виявитися причиною систематичного погіршення якості водозабору. Фільтрат, проходячи через товщу відходів, збагачується токсичними речовинами, що входять до складу відходів або які є продуктами їх розкладу (важкими металами, органічними, неорганічними сполуками тощо).

Вихідний хімічний і біохімічний склад фільтрату залежить не тільки від морфології відходів, але й від зовнішніх факторів – пори року, інтенсивності атмосферних опадів, що не дозволяють з достатньою точністю прогнозувати склад і концентрації в ньому забруднюючих речовин.

На територіях звалищ твердих побутових відходів, як і на територіях промислових розробок, найбільшого негативного впливу зазнає ґрунтовий покрив [153]. Порушення, що виникають, можна поділити на три види – механічні, фізичні та хімічні.

- Механічне порушення ґрунтового покриву зумовлене відведенням під звалища побутових відходів земель, які раніше використовувались в сільському чи лісовому господарствах; розміщенням побутових відходів на територіях, де попередньо не знімається родючий шар ґрунту; деформацією поверхні та формування акумулятивних форм рельєфу.

- Фізичне порушення ґрунтів пов'язано зі змінами структури та складеності, ущільненням верхнього горизонту, погіршенням їх водного, повітряного та теплового режимів.

- Хімічне порушення ґрунтів зумовлене забрудненням різними токсичними речовинами, зменшенням вмісту поживних речовин, зміною кислотності та хімічного складу ґрунтового покриву.

Проаналізувавши вище сказане, можна визначити ряд технологічних викидів об'єктів поводження з ТПВ:

- біогаз, що утворюється при анаеробному розкладі органічної частини ТПВ на полігонах;
- викиди речовин з неприємним запахом (сірководню, аміаку, меркаптанів) на полігонах, сміттесортувальних лініях та компостувальних заводах під час дозрівання компосту;
- викиди забруднюючих речовин від устаткування для подрібнення та механічного сортування відходів;
- викиди не доочищених газів при спалюванні ТПВ на сміттєспалювальних установках тощо.

Звалищний газ (ЗГ) – газ, що утворюється в результаті анаеробного бродіння відходів в тілі полігону. Основними компонентами звалищного газу є парникові гази, діоксид вуглецю і метан. Крім того, ЗГ містить безліч токсичних органічних сполук, які є джерелами неприємного запаху. Біохімічне розкладання і хімічне окиснення матеріалу звалища може супроводжуватися утворенням осередків виділення тепла з підвищенням температур до 75 °С, тобто можливе самозаймання відходів. При накопиченні ЗГ можуть формуватися вибухопожежонебезпечні умови як на самих полігонах ТПВ, так і в будівлях і спорудах, розташованих поблизу них. Процес горіння супроводжується утворенням токсичних речовин, зокрема, діоксинів. ЗГ також надає згубно впливає на рослинний покрив. Так, причиною придушення рослинного покриву, яке регулярно спостерігається навколо звалищного тіла, є накопичення ЗГ в паровому просторі ґрунтового покриву, що викликає асфіксію кореневої системи.

Тверді відходи шкіряного виробництва можуть викликати серйозні проблеми, пов'язані з його органічним навантаженням, неорганічними речовинами, хромом, зваженими твердими речовинами, загальним органічним та аміачним азотом, сульфідом та хлоридом, зокрема, залежно від хімічних та механічних процесів, що застосовуються до необробленої шкіри. Накопичення цих відходів призводить до проблеми шламу та забивання очисних труб і, як результат, призводить до зниження ефективності очисної системи [154].

Сіль NaCl, яка використовується для консервування шкір, утворює величезну кількість забруднення через загальну кількість розчинених твердих речовин та хлоридів та створює забруднення підземних вод [155]. Обрізь, міздря, голинна обрізь та відходи після двоїння можуть легко загнити, створюючи шкідливі гази. Деякі з твердих відходів шкіряних виробництв розкладаються спричиняють викиди летких органічних сполук і, крім того, є джерелами патогенних бактерій [156].

### **3.3 Екологічна небезпека відходів шкіряної промисловості та заходи для її зниження**

Підприємства шкіряної промисловості належать до високозабруднювальних та токсичних. Підвищення більшістю європейських країн законодавчих норм для 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, що стосуються навколишнього середовища, використання хімікатів, маркетингу та використання деяких небезпечних речовин, а також використання тваринних побічних продуктів.

Зниження обсягів виробництва wet-blue напівфабрикату у Європі на початку 90-х років мало позитивний екологічний ефект та обмежило використання небезпечних консервуючих агентів, наприклад

пентахлорофенолу. Шкіряні підприємства, які спеціалізуються на виготовленні напівфабрикату wet-blue, мають забезпечувати очистку стічних вод і переробку відходів згідно законодавства ЄС [157] зокрема:

- Регламенту (ЄС) № 1907/2006 щодо реєстрації, оцінки, дозволу та обмеження хімічних речовин (REACH), оскільки шкіряна промисловість є важливим споживачем найрізноманітніших хімічних сполук [158];
- Директиви 2010/75/ЄС про промислові викиди, згідно з якою регулюються умови викидів і гранично допустимі викиди [159];
- 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 [150].

Для обмеження кількості відходів, які направляються на утилізацію згідно [160], потрібно організувати роботу на місцях з метою максимального збільшення частки вторинних продуктів, тобто відходів виробництва, які можуть бути використані як вихідна сировина (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Використання відходів шкіряного виробництва для отримання вторинних продуктів

Відходи виробництва	Використовуються як вторинний продукт для отримання
Волос та шерсть	Наповнювачів, вовняних виробів
Золена обрізь	Виробництво колагену
Недублений спилок	Виробництво шкіри Виробництво колагенової оболонки для ковбас Виробництво колагену Корм для собак
Дублений спилок та обрізь	Виробництво дрібних шкір-галантерейних виробів

Також для обмеження кількості відходів, які направляються на утилізацію, потрібно організувати операції на місці з метою полегшення повторного використання або, у разі неможливості переробки відходів, мають передбачатись інші шляхи повторного використання (табл. 8). Однак будь-які технічні рішення стосовно вторинних продуктів від тваринництва та продуктів які з них одержують, мають відповідати вимогам Регламенту ЄС № 1069/2009 щодо громадського здоров'я [150].

Тобто переробка сировинної обрізі, голинної обрізі і голинного спилку для одержання протеїнового гідролізату повністю відповідає вимогам законодавства ЄС щодо способів переробки вторинних продуктів з колагенвмісних відходів шкіряного виробництва.

Запропонований авторами підхід до використання колагенвмісних твердих шкіряних відходів базується на двох принципах: застосовувати деструкцію лише в тому випадку, коли вичерпані всі можливості використання волокнистої структури; для кожного ступеня деструкції передбачити максимально можливу ступінь модифікації і використання. Варіювання способів отримання білкових гідролізатів дозволяє отримувати продукти із заданими властивостями. Залежно від вмісту амінокислот і наявності поліпептидів в діапазоні відповідної молекулярної маси може бути визначена область найбільш ефективного використання гідролізатів. Визначили, що недублені відходи доцільно переробляти зі збереженням волокнистої структури колагену – відходи піддають розділенню на волокна; недублені відходи можна переробляти зі збереженням молекул колагену – його переводять у розчин (колагенові препарати для медицини, колагенову неткану основу, колагенові плівки); частину колагенвмісних відходів піддають гідролізу, а продукти гідролізу – різноманітним модифікаціям. Таким чином отримують кормові добавки.

### **3.4 Екологічна небезпека відходів рибопереробки та заходи для її зниження**

Відносна стабільність на вітчизняному валютному ринку України останнім часом має позитивний вплив на процес відновлення рибного ринку. Офіційні дані за 2018 рік свідчать про зростання імпорту та споживання рибної продукції в Україні на 15% в кількісному вираженні. За січень-грудень минулого року імпорт риби, рибної продукції та інших водних біоресурсів в Україну склав 379,5 тис. тонн, що на 15,8 % більше, порівняно з минулим роком. Сума імпорту склала 635,8 млн дол. США. Зростання обсягів імпорту обумовлене збільшенням купівельної спроможності населення України [161]. При цьому кулінарні вподобання українців залишаються відносно стійкими і ТОП-10 найбільш імпортованих видів риб є наступними: оселедець, скумбрія, хек, салака, лосось, килька, минтай, мойва, сардини, нототенія.

Риба є цінним джерелом білків та поживних речовин в раціоні багатьох країн, та її важливість у становленні продовольчої безпеки значно зростає. За оцінками Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН (FAO) загальний обсяг постачання продовольства, який доступний у рибному промислі у живій вазі, оцінюється трохи вище 20,3 кілограмів на рік для кожного жителя країни, з яких 9,2 кг забезпечувалося за рахунок традиційного промислового рибальства, а 11,1 кг – за рахунок розвитку аквакультури.

Риба псується і стає неїстівною швидше, ніж будь-які інші продукти. Якщо риба не споживається незабаром після вилову, вона втрачає свою харчову цінність. Технології збереження та обробки, що включають зменшення температури (охолодження та заморожування), термічну обробку (консервування, кип'ятіння та коптіння), зменшення доступної води (сушіння, засолення і коптіння) та зміна середовища зберігання (пакування та охолодження) можуть знизити рівень псування, і тим самим дозволяють реалізувати рибу на загальносвітовій основі.

Однак, коли справа йде про неправильну інфраструктуру та механізми, призначені для збереження продукту, риба може бути втрачена, оскільки стає зіпсованою, перш ніж вона досягає споживача. Наприклад, можуть бути перебої з джерелами живлення, що призводить до переривання постачання льоду або заморожування та зберігання холоду для збереження низькотемпературного режиму, пошкодження машин консервної промисловості, неповна стерилізація, псування через відмову транспортної інфраструктури від транспортування продукту на ринок [162].

Харчова промисловість переробляє рибних ресурсів найбільше. Рибні ресурси зараз виробляють рекордну кількість продуктів харчування. Питома вага глобального виробництва риби, що використовується для прямого споживання людиною, зараз перевищує 77 %. Протягом останніх десятиліть спостерігається значне зростання споживання свіжої риби, яке випереджає інші рибні продукти, такі як рибні консерви [141].

Риба, яка виловлена та не використовується для прямого споживання людиною, переробляється на рибне борошно та жир. Рибне борошно історично використовувалося як корм, головним чином для свиней та курей. Протягом останнього десятиліття зростаюча частина продукції була використана для вирощування м'ясоїдних водних видів (таких як лосось, креветки, морський окунь, морський ляц тощо), що становить менше 10% світового виробництва аквакультури.

Переробка рибних відходів особливо актуальна, оскільки безпосередньо пов'язана з проблемою екології. Самі по собі рибні відходи особливого збитку природному середовищу не завдають. Однак, при великому їх накопиченні, рибні, як і будь які інші харчові відходи, здатні шкодити навколишньому середовищу загалом і людині зокрема. Це зумовлено тим, що, по-перше, при їх похованні утворюється так званий звалищний газ, макрокомпонентами якого є метан ( $\text{CH}_4$ ) – 40–60 % і діоксид вуглецю ( $\text{CO}_2$ ) – 30–45 %, які здатні наносити відчутну шкоду навколишньому середовищу. По-друге, при похованні їх не можна змішувати з

іншими відходами, саме через небезпеку утворення таких небезпечних сполук, як діоксиди. По-третє, розміщення відходів на полігонах спричиняє виведення значних земельних ділянок з господарського обігу. По-четверте, проблема утилізації рибних відходів посилюється тим, що через їх високу вологість вони здатні швидко загнивати, прокисати, а, значить, є джерелом розмноження патогенних мікроорганізмів, а також всіляких переносників хвороб – гризунів, тарганів, мух. Саме тому розміщення відходів зазначеного типу на полігонах й звалищах без відповідних робіт щодо їх захоронення є вкрай небезпечним для людей та навколишнього середовища.

Крім того, екологічно безпечне видалення та захоронення відходів потребує додаткових затрат. Розробка та запровадження технології повної переробки рибних відходів, зокрема рибних нутрощів, потенційно здатна сприяти тому, щоб рибні відходи стали джерелом додаткового прибутку для виробників, одночасно вирішуючи екологічні проблеми і виключаючи фінансові втрати.

**Висновки до розділу 3.** Таким чином, переробка колагенвмісних відходів шкіряної і рибопереробної промисловості для одержання протеїнового гідролізату повністю відповідає вимогам законодавства ЄС щодо способів переробки вторинних продуктів з колагенвмісних відходів. Запропоновані базові принципи використання колагенвмісних твердих шкіряних і рибних відходів, зокрема, пропонується застосовувати деструкцію лише в тому випадку, коли вичерпані всі можливості використання волокнистої структури протеїнових відходів; для кожного ступеня деструкції передбачити максимально можливу ступінь модифікації і використання. Варіювання способів отримання білкових гідролізатів дозволяє отримувати продукти із заданими властивостями. Отримані гідролізати мають збалансований амінокислотний склад і можуть бути використані для виробництва органічних добрив та стимуляторів росту у тваринництві, а після подальших модифікацій, як компонент біополімерних матеріалів.



## РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПОХІДНИХ КОЛАГЕНУ РІЗНОГО СТУПЕНЯ ДЕЗІНТЕГРАЦІЇ СТРУКТУРИ

### 4.1 Колагенові гідролізати із шкіряних відходів безхромового дублення

Безхромові колагенвмісні відходи були отримані на шкірзаводі «Чинбар» шляхом стругання шкіряного напівфабрикату після обробки сполуками фосфону під час виробничих випробувань технології фосоній-рослинно-алюмінієвого дублення [163]. Фосфонієве дублення має інший механізм ніж хромове [164], яке характеризується утворенням переважно координаційних зв'язків між карбоксильними групами колагену дерми і позитивно зарядженими комплексними сполуками хрому. Традиційні методи отримання гідролігатів із хромової стружки передбачають спочатку дехромування, а вже потім лужний чи кислотний гідроліз. Однак ці методи при переробці колагенвмісних відходів після фосфонієвого дублення виявляються не ефективними [165].

На першому етапі роботи визначили хімічний склад безхромових дублених відходів (табл. 4.1). Як видно з наведених даних, за хімічним складом колагенвмісні відходи характеризуються достатньо високим вмістом голинної речовини і можуть використовуватись для отримання гідролігатів.

Таблиця 4.1 – Результати хімічного аналізу безхромових відходів

№	Назва показника	Значення, %
	Вміст, %:	
1	– голинної речовини	62,06
2	– вологи	22,01
3	– мінеральних речовин	8,4
4	– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	0,78
5	– загальних водовимивних речовин	12,62

Високий вміст мінеральних речовин напевне пов'язаний із наявністю в шкіряній стружці таких мінеральних солей як хлорид і карбонат натрію внаслідок

їх використання під час пікелювання і коригування рН під час обробки сполуками фосфонію.

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

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

Сутність методу полягає в тому, 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.

Для інтенсифікації процесу гідролізу застосували додаткову обробку перекисом водню за підвищеної до 70 °C температури перед лужно-ферментативною обробкою. Це дозволяє скоротити тривалість гідролізу до 3-4 годин і сприяє підвищенню ступеня гідролізу.

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.

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 (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вміст загального азоту в гідролізатах колагену

Спосіб отримання гідролізату	Показник, г/л	Тривалість процесу, годин
Лужно-ферментний за витратою ферментного препарату, %		
- 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

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% (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Фізико-хімічні властивості колагенового гідролізату, отриманого лужно-ферментативним методом з додатковою обробкою перекисом водню за підвищеної температури

Показник	Значення
Вміст в колагеновому гідролізаті, г/л:	
– мінеральних речовин	15,0 ± 0,5
– сухого залишку	14,2 ± 0,5
– загального азоту	23,6 ± 0,5
– фосфору	0,5
В'язкість:	
– питома	0,9
– відносна	1,9
– кінематична, мм <sup>2</sup> /с <sup>2</sup>	2,2
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1,042
pH	6,5

За допомогою рентгенфлуоресцентного аналізу визначили вміст елементарного фосфору (рис. 4.1). Як видно з наведених даних, в гідролізаті вміст фосфору і кальцію, знаходяться приблизно на одному рівні, крім того, спостерігається наявність кремнію, сірки, хлору, що пов'язано з технологічними процесами вичинки шкіри.

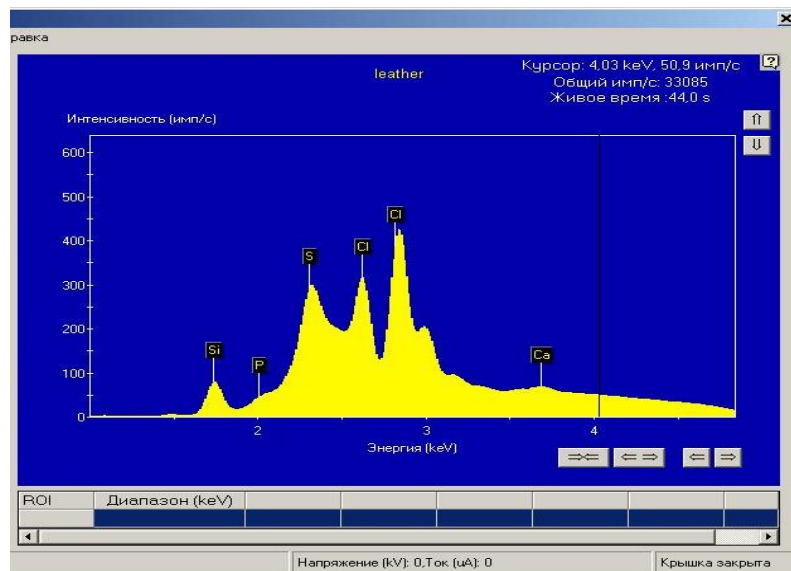


Рис. 4.1 – Визначення вмісту фосфору за допомогою рентгенфлуоресцентного аналізу

Таким чином, лужно-ферментативний метод гідролізу з попередньою обробкою перекисом водню при підвищеній температурі забезпечує достатньо високий ступінь гідролізу колагенмістких відходів

#### **4.1.1 Дослідження колагенвмісних матеріалів методом рідинно-колонкової хроматографії**

Методом іонно-обмінної рідинно-колонкової хроматографії визначали амінокислотний склад фосфонієвої шкіряної стружки (шкіряні відходи безхромового дублення) і отриманого колагенового гідролізату (Рис. 9). Як видно з 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 і аргініну, збереглися такі незамінні амінокислоти, як валін (4,05 %), гістидин (1,02 %), є дуже важливою амінокислотою у відгодівлі молодняка тварин; ізолейцин і лейцин (1,55 і 1,77 %), метіонін (0,68 %), треонін (3,74 %), фенілаланін (2,19%).

Наявність амінокислот з реакційно здатними групами дає можливість змінювати властивості гідролізатів [166]. Найбільш реакційноздатними групами білка є ті, що містяться в амінокислотах серин (первинна група OH), гідроксипролін (вторинні-OH), треонін (вторинний-OH), тирозин (фенольні OH), аспарагінова і глютамінова кислоти містять групу -COOH, лізин і аргінін містять аміногрупи. Для хімічної модифікації гідролізатів можна застосувати зшиваючі реагенти, зокрема продукти переробки крохмалю.

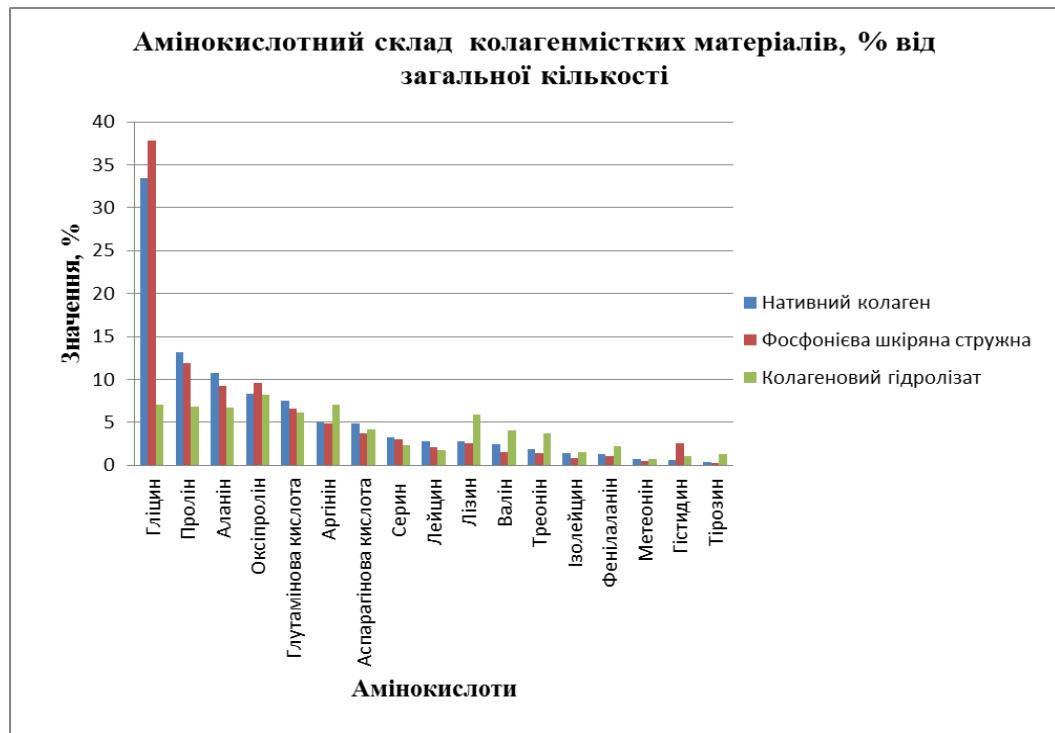


Рис. 4.2 – Амінокислотний склад фосфонієвої стружки і колагенового колагенового гідролізату

Таблиця 4.3 – Амінокислотний склад колагенвмісних матеріалів, % від загальної кількості

Амінокислота	Позначення	Нативний колаген	Фосфонієва шкіряна стружка	Колагеновий гідролізат
Гліцин	Gly (G)	33,4	37,78	7,10
Пролін	Pro (P)	13,2	11,92	6,86
Аланін	Ala (A)	10,7	9,23	6,76
Оксіпролін	Hyp (X)	8,3	9,54	8,25
Глутамінова кислота	Glu (E)	7,5	6,56	6,13
Аргінін	Arg (R)	5,0	4,83	7,11
Аспарагінова кислота	Asp (D)	4,9	3,74	4,21
Серин	Ser (S)	3,2	3,00	2,35
Лейцин	Leu (L)	2,8	2,12	1,77
Лізін	Lys (K)	2,8	2,56	5,94
Валін	Val (V)	2,4	1,53	4,05
Треонін	Thr (T)	1,9	1,46	3,74

Продовження табл. 4.3

Ізолейцин	Ile (I)	1,4	0,84	1,55
Фенілаланін	Phe (F)	1,3	1,11	2,19
Метеонін	Met (M)	0,7	0,47	0,68
Гістидин	His (H)	0,6	2,56	1,02
Тірозин	Tyr (Y)	0,4	0,25	1,34
Разом		100	100	100

Таким чином, отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом, враховуючі присутність азоту і фосфору, може використовуватись для отримання органічних добрив і стимуляторів росту, як кормова домішка у звіроводстві [167], а після подальшої модифікації як компонент композиційних матеріалів і біополімерів.

#### **4.1.2 Термогравіметричний та хроматографічний аналіз вихідного та кінцевого продуктів**

За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджували процес термоокиснювальної деструкції колагенвмісних відходів та гідролізату колагену для визначення структурних перетворень колагену дерми внаслідок гідролізу. Динамічний ТГА проводили з використанням дериватографа Пауліка-Ердеї в інтервалі температур від 20 до 760 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури складала 10 °С/хв. Маса зразків складала 100 міліграм. Температурні інтервали деструкції досліджуваних зразків оцінювали виходячи з диференціальних кривих втрати маси (рис. 4.3).

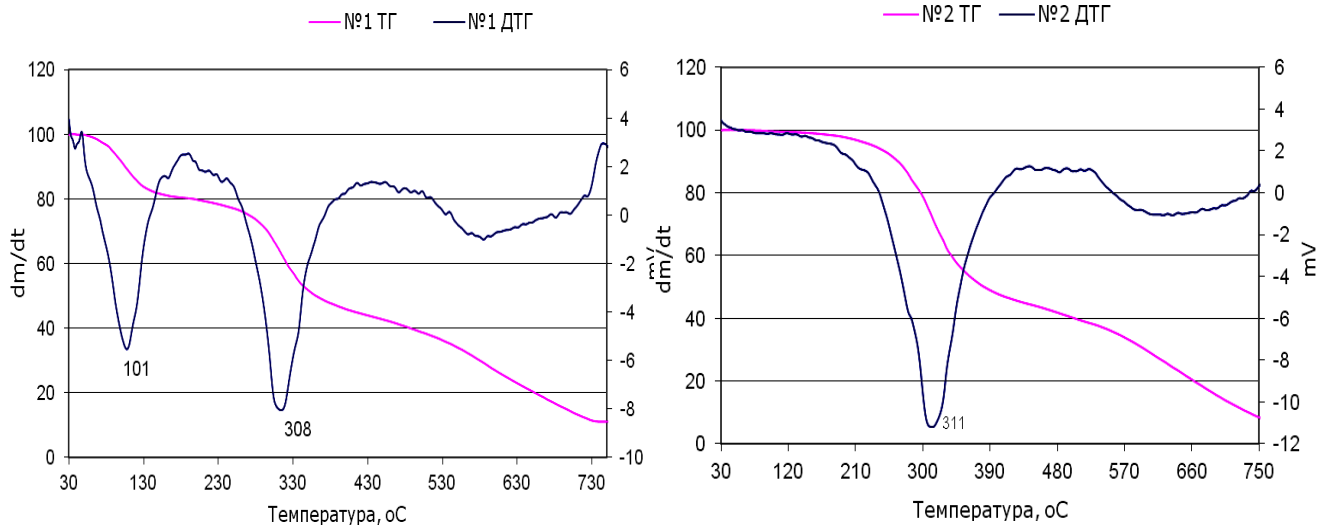


Рис. 4.3 – Результати термогравіметричних і диференціально-термічних досліджень зразків: 1) колагенвмісних безхромових відходів; 2) гідролізату колагену за лужно-ферментативним методом.

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 %. Енергія активації (Е) на цій стадії становить 77 кДж/моль.

Таблиця 4.4 – Параметри термоокислювальної деструкції зразків колагенвмісних продуктів

Зразок	Ендотермічна стадія					Екзотермічна стадія				
	$T_{m.u.}, ^\circ\text{C}$		$\Delta m, \%$	$d\Delta m/dt, \text{хв}^{-1}$	Е, кДж/моль	$T_{m.u.}, ^\circ\text{C}$		$\Delta m, \%$	$d\Delta m/dt, \text{хв}^{-1}$	Е, кДж/моль
	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$				$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$			
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				



Наступні стадії є екзотермічними і полягають у піролітичній декомпозиції та термоокиснювальній деструкції колагенвмісних матеріалів. Друга стадія протікає в області температур 288-347 °С. Розрахована енергія активації на цій стадії становить 83 кДж/моль. 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. Для зразку колагенового гідролізату спостерігається повна відсутність ендотермічного піку, що автори [168] пояснюють утворенням повністю аморфної структури біополімеру, яка характеризується відсутністю спіралізованих макромолекул колагену. Це підтверджує попереднє припущення щодо механізму окиснювальної деструкції білка в більшій мірі за рахунок розщеплення поліпептидного ланцюга.

#### **4.2. Розроблення способу утилізації не дублених шкіряних відходів**

У зв'язку із збільшенням обсягу перероблюваної сировини із шкур свиней актуальним залишається розробка ефективних способів утилізації колагенвмісних відходів свинячих шкур. Особливістю шкіряної сировини із шкур свиней є високий вміст жиру, що ускладнює процеси гідролізу, знижує якість гідролізату. Традиційні технології переробки передбачають промивання, варіння, випарювання, які здійснюються тривалий час при підвищеній температурі. Враховуючи теперішню вартість енергоресурсів, це робить їх не ефективними. Продукти повного гідролізу не дублених шкіряних відходів з більшою ефективністю можуть бути використані для отримання продуктів з високою доданою вартістю за новими технологіями, зокрема для отримання ультратонких волокон/нетканих матеріалів методом електроформування.

До білкових гідролізатів, призначених для отримання різних матеріалів, вимоги відрізняються [169]. Так, в медицині бажано застосування гідролізатів, що містять 15-20 % вільних амінокислот; у ветеринарній практиці для підвищення природної резистентності молодняку переважним є вміст у

гідролізатах пептидів (70-80 %); для харчових цілей важливими є органолептичні властивості одержуваних продуктів. Але основною вимогою при використанні білкових гідролізатів в різних областях є збалансованість за амінокислотним складом.

У кожному готовому гідролізаті колагену визначали вміст загального азоту, сухий залишок і вміст мінеральних речовин за відомими методами.

Кислотно-ферментативний гідроліз (рис 4.4) проводили в 1 М розчині оцтової кислоти за співвідношення 1 : 3 до шкіряних відходів за температури 75 °С, тривалість гідролізу 4 години. В процесі переробки дублених відходів пропонується додаткове застосування ферментного препарату. Перед кислотною обробкою пропонується знежирення гарячою водою  $t$  40 °С, рідинний коефіцієнт 3, у разі переробки дублених відходів температура попереднього промивання може бути підвищена до 60 °С, після промивання вода зливається. Фермент додавали на початку процесу гідролізу за температури 35 °С. 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 °С і гідроліз тривав далі. Загальна тривалість гідролізу 4-7 годин залежно від параметрів (табл. 4.5).

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

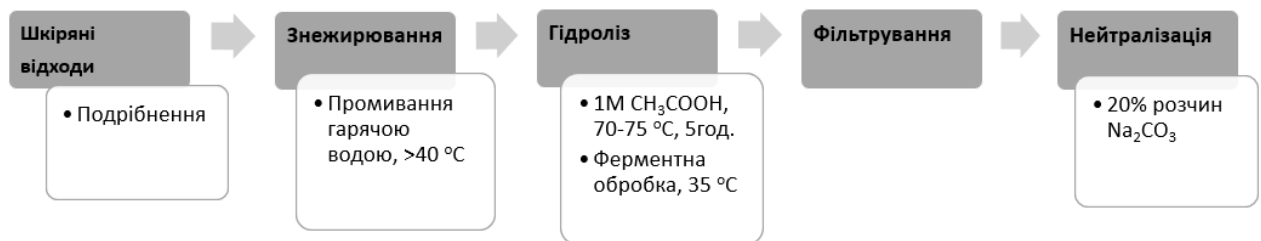


Рис. 4.4 – Схема приготування гідролізату з недублених шкіряних відходів

Таблиця 4.5 – Отримання колагенових гідролізатів

№ варіанту	Проведення гідролізу			Загальна тривалість обробки, год
	Витрата ферменту, %	Температура гідролізу, °С		
		Кислотного*	Ферментативного**	
1	-	40	-	7
2	0,8	60	35	6
3	1,2	60	35	6
4	0,8	60	40	5
5	1,2	60	40	5
6	0,8	70	35	6
7	1,2	70	35	6
8	0,8	70	40	4
9	1,2	70	40	4

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

\*\* Фермент Zime SB.

Тривалість гідролізу впливає на властивості продуктів гідролізу, так за тривалості процесу 6 годин вміст загального азоту вищий за однакових інших умов (табл. 4.6). Найбільший вміст загального азоту 14,77 г/л спостерігається для варіанту кисло-ферментативного гідролізу, який здійснювався за витрати ферменту 1,2 % за температури кислої обробки 70 °С протягом 6 годин.

Таблиця 4.6 – Фізико-хімічні властивості гідролізату колагену недублених відходів шкур свиней

№ варіанту	Вміст, г/л		
	Загального азоту	Сухого залишку	Мінеральних речовин
1	10,87	10,60	4,55
2	11,14	10,11	4,43
3	11,69	10,62	4,58
4	14,32	10,76	4,41
5	12,30	10,84	4,54
6	13,85	9,66	5,00
7	14,77	10,69	5,17
8	11,84	11,80	4,78
9	12,33	11,50	4,60

Таким чином, отриманий колагеновий гідролізат може бути використаний для отримання ультратонких волокон/нетканих матеріалів методом електроформування, які можуть бути використані для отримання матеріалів медичного призначення.

#### **4.3. Розроблення способу отримання гідролізатів рибного колагену**

В попередніх дослідженнях [114,170-172] було з'ясовано, що ферментативний спосіб гідролізу у поєднанні з обробкою кислотами чи лугами за підвищеної температури є найбільш придатним через те, що проводиться у м'якших умовах, що перешкоджає руйнуванню амінокислот, вуглеводнів та інших корисних речовин, що містяться у відходах.

Залежно від ступеня гідролізу відходів рибопереробки можна отримати продукти з різними специфічними властивостями: збагачуючу кормову добавку (поліпептиди, вільні амінокислоти) або збільшуючу харчову привабливість корму (приманки) [173].

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.

Достатньо високий вміст жиру в колагенвмісних відходах рибної промисловості негативно впливає на властивості гідролізатів. Жир піддається процесам окиснення, що призводить до швидкого руйнування отриманого продукту і являється джерелом «рибного» запаху. Тому, виникає необхідність проводити обезжирення, сутність якого полягає у звільненні пор, капілярів і міжкліткового простору від жиру, що там міститься.

Найбільш раціональним способом знежирення колагенвмісних відходів рибної промисловості являється застосування попередньої ферментної обробки для даної сировини. Розщиплюючи білки, фермент руйнує структуру тканини, тим самим призводить до звільнення жиру. З літературних джерел відомо, що риб'ячі тельбухи відрізняються високою протеолітичною активністю і можуть розглядатись як єдина ферментна система. Відомі результати визначення активності ферментів риб'ячих тельбухів. Підтверджено, що ферменти тельбухів риби мають два оптимальні значення рН, за яких забезпечується їх висока активність, лужне – рН 9,5, кисле – рН 3,2. Причому вища ефективність саме кислотного гідролізу підтверджена практично, оскільки забезпечується вищий вміст незамінних амінокислот.

Для інтенсифікації процесу гідролізу застосували додаткову обробку перекисом водню [174]. 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 CH<sub>3</sub>COOH 0.1M за температури 40-45 °С;
4. сепарація за температури 40-45 °С;
5. рафінація із використанням 2% розчину хітозану у оцтовій кислот

Технологічні особливості отримання продуктів гідролізу рибних відходів та їх характеристика наведені в табл. 4.7-4.8.

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 тельбуків. Зменшення тривалості промивання 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 4.7 – Технологічні особливості отримання продуктів гідролізу рибних відходів

Варіант	Промивання лугом	Проведення гідролізу			
		лужний	ферментний	кислотний	обробка перекисом водню
1	–	+	+	–	–
2	–	+	+	–	+
3*	+	–	+	+	–
4**	+	–	+	+	–

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

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

Таблиця 4.8 – Порівняльна характеристика продуктів гідролізу

Вміст, г/л	1	2	3	4
- загального азоту	12,2	15,4	11,2	14,3
- сухого залишку	218,9	215,3	15,2	22,3
- мінеральних речовин	124,4	120,2	4,9	9,0

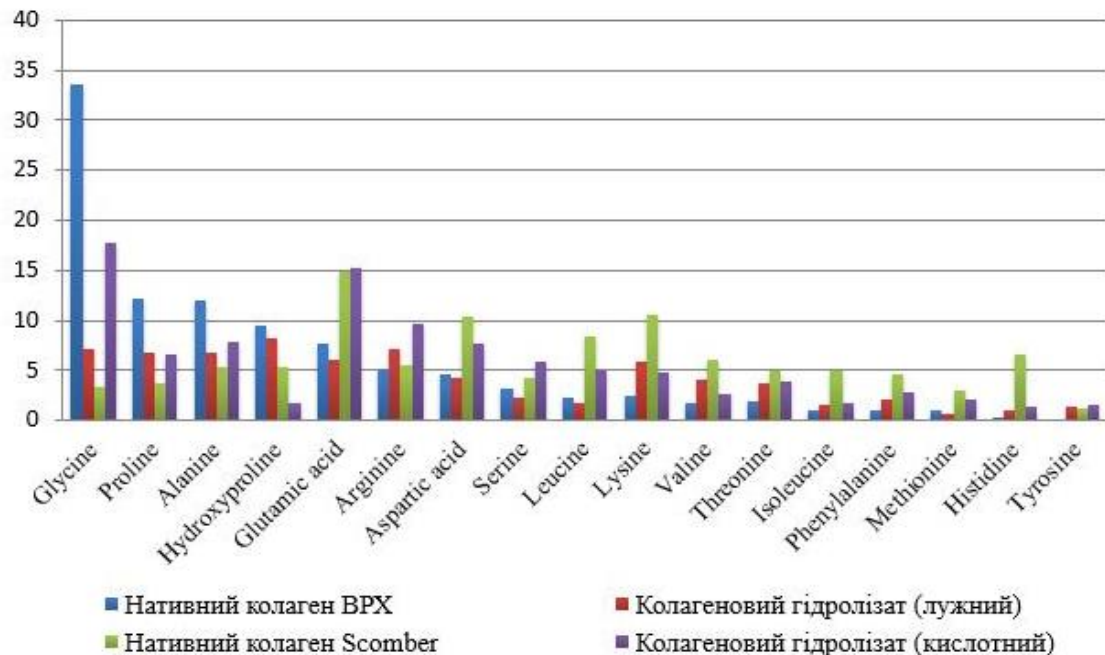


Рис. 4.5 – Амінокислотний склад отриманого колагенового гідролізату

Як видно із наведених на рис. 4.5 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 шкір ВРХ.

#### Висновки до розділу 4.

Визначено вплив природи ферментного препарату на інтенсифікацію процесу лужно-ферментативного гідролізу безхромових дублених відходів та амінокислотний склад отриманого гідролізату, зокрема лужна протеаза порівняно з нейтральною протеазою забезпечує вищий ступінь гідролізу за рівних інших умов.

Визначили, що проведення короткочасної додаткової обробки перекисом водню за підвищеної до 70 °С температури перед лужно-ферментативним гідролізом з використанням лужної протеази, забезпечує підвищення ступеня гідролізу безхромових дублених відходів більше ніж на 20 %, а отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом.

Такий вплив перекису водню на процес гідролізу ймовірно пояснюється тим, що активні форми кисню, які утворюються при розкладанні перекису водню, викликають перекисне окислення протеїнів, внаслідок чого відбувається окислювальна деструкція протеїнів більшою мірою за рахунок розщеплення поліпептидного ланцюга, що підтверджено методом термогравіметрії.

Визначено, що варіювання способів отримання білкових гідролізатів дозволяє отримувати продукти із заданими властивостями. Залежно від вмісту амінокислот може бути визначена область найбільш ефективного використання гідролізатів. У разі наявності незамінних амінокислот, такий продукт може використовуватись як кормова домішка для тварин, а після подальшої модифікації як компонент композиційних матеріалів і біополімерів [175].

Розроблений спосіб утилізації колагенвмісних малоцінних відходів від розбирання скумбрії для отримання колагенвмісних матеріалів різного призначення, що передбачає кислотно-ферментативний гідроліз відходів у поєднанні з попереднім промиванням лугом для видалення водорозчинних білків. Отриманий гідролізат є збалансованим за амінокислотним складом, може використовуватись для отримання органічних добрив і стимуляторів росту, як кормова домішка у звіроводстві.



## РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО-ОРІЄНТОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИКОРИСТАННЯ БІОПОЛІМЕРІВ У РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ ПРОМИСЛОВОСТІ ДЛЯ УТИЛІЗАЦІЇ КОЛАГЕНВМІСНИХ ВІДХОДІВ

### 5.1 Розробка полімерної композиції для передпосівної обробки насіння

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

Для приготування композиції використовували приготовлений гідролізат в суміші з 10% розчином крохмалю звичайного та модифікованого (табл. 5.1).

Готували 10 % розчин крохмалю. Для цього брали 10 г крохмалю, змішували з 90 г дистильованої води та нагрівали на водяній бані при постійному перемішуванні до отримання прозорого в'язкого розчину. Нерозчинні залишки перетирали на сито. В кожную порцію додавали 2-3 краплі гліцерину. Змішування проводиться до досягнення однорідності суміші.

Таблиця 5.1 – Рецептурний склад композиції для отримання плівки (мас. ч.)

Варіант	Крохмаль	Крохмаль модифікований	Гідролізат колагену
1	3	–	1
2	1	–	1
3	1	–	3
4	–	3	1
5	–	1	1
6	–	1	3

Після цього виготовляли плівки методом поливу. Процес проходить при температурі 20-23 °С. Отримана суміш наноситься тонким шаром на тефлонову підложку. Після цього відбувається висушування зразків при кімнатній температурі протягом 1-2 доби. Отримані зразки плівок використовували для визначення фізико-механічних властивостей (табл. 5.2), розчинності плівок у воді і швидкості вивільнення крохмального компонента.

Таблиця 5.2 – Результати визначення фізико-механічних властивостей плівок

№ Варіанту	Товщина плівок, мм	Межа міцності плівки при розтягуванні ( $\sigma_p$ ), МПа	Відносне видовження при розтягуванні ( $\epsilon_p$ ), %
1	1,2	0,2	90
2	1,3	0,67	80
3	1,2	1,62	74
4	1,1	0,49	77
5	1,4	1,57	86
6	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. Це може свідчити про те, що відбувається додаткове зшивання полімерів в наслідок хімічної взаємодії між компонентами суміші.

### 5.1.1. Визначення розчинності плівок у воді

Визначалася розчинність зразків плівок, отриманих методом поливу, у воді. Визначили, що на розчинність та водопоглинання плівки впливає склад зразків. У табл. 18 і на рис. 13 можна побачити, що плівки, приготовлені з гідролізату та крохмалю не модифікованого у різних співвідношеннях швидше розчиняються у воді, ніж плівки на основі гідролізату в суміші з крохмалем модифікованим.

Одночасна присутність у плівці білкового гідролізату і модифікованого крохмалю забезпечує пролонгований ефект вивільнення крохмального компоненту. Ймовірно за рахунок модифікації крохмалю створюються нові можливості для хімічної взаємодії з функціональними групами похідних колагену, що призводить до зменшення здатності плівки до набухання.

Таблиця 5.3 – Розчинність зразків плівки за різного співвідношення компонентів

Час, хв	Водопоглинання зразків, %					
	3	2	1	5	4	6
10	136	160	96	36	103	45
20		201	132	33	110	39
30		90	160	32	116	30
40			213	28	120	29
50				28	135	26
60				27	137	29

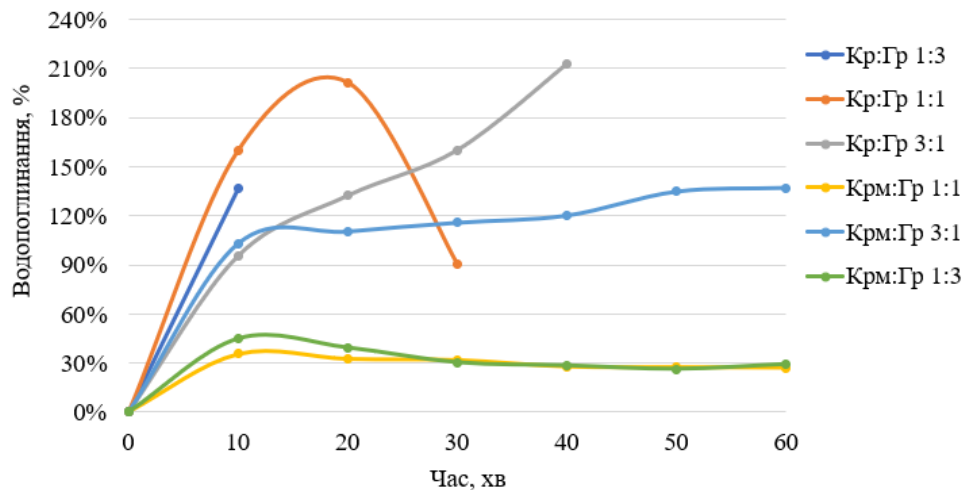


Рис. 5.1 – Розчинність зразків плівки у воді

Для дослідження водопоглинання плівок в розчинах з різним рН, використали зразки плівок різного складу, а також приготовані буферні розчини для водопоглинання: рН=4,62; рН=6,88; рН=9,22; рН=11,00. Результати визначень наведені на рис. 2.4-2,7 і у табл.5.4-5.8.

Таблиця 5.4 – Розчинність плівки на основі крохмалю модифікованого і гідролізату у співвідношенні 3:1

Час обводення, хв	Маса зразка при різних рН, г			
	рН 2	рН 4	рН 8	рН 10
0	0,0294	0,0221	0,0243	0,0256
5	0,0342	0,0449	0,0412	0,0424
10	0,0349	0,0347	0,0362	0,0366
15	0,0262	0,0346	0,0315	0,032
25	0,024	0,0346	0,0302	0,0308
35	0,0238	0,0394	0,0294	0,0379
50	0,0275	0,0306	0,0229	0,0253
65	0,0212	0,0295	0,0246	0,0257
80	0,0199	0,0289	0,0262	0,0278

Таблиця 5.5 – Розчинність плівки на основі крохмалю модифікованого до гідролізату у співвідношенні 1:1

Час обводення, хв	Маса зразка при різних рН, г			
	рН 2	рН 4	рН 8	рН 10
0	0,0207	0,0205	0,0217	0,0211
5	0,0333	0,0331	0,0379	0,0376
10	0,0323	0,0309	0,0393	0,0386
15	0,0324	0,0316	0,0335	0,0339
25	0,0346	0,0299	0,0344	0,0345
35	0,033	0,0306	0,0357	0,0362
50	0,0322	0,0319	0,0326	0,0335
65	0,0336	0,0326	0,0359	0,0351
80	0,0323	0,0318	0,0424	0,0416

Таблиця 5.6 – Розчинність плівки на основі крохмалю: гідролізату у співвідношенні 3:1

Час обводення, хв	pH 2	pH 4	pH 8	pH 10
0	0,0347	0,0332	0,0361	0,0327
5	0,0526	0,0621	0,0661	0,0634
10	0,0653	0,0688	0,0792	0,0763
15	0,0759	0,0766	0,0828	0,0796
25	0,0905	0,0858	0,0936	0,0871
35	0,0968	0,0912	0,0966	0,0899
50	0,1052	0,0987	0,1012	0,0935
65	0,1095	0,101	0,104	0,0981
80	розчинився	розчинився	розчинився	розчинився

Таблиця 5.8 – Розчинність плівки на основі крохмалю: гідролізату у співвідношенні 1:1

Час обводення, хв	pH 2	pH 4	pH 8	pH 10
0	0,0373	0,0399	0,0411	0,0427
5	0,0647	0,0739	0,0697	0,0785
10	0,0763	0,0848	0,0788	0,0861
15	0,0836	0,0878	0,0845	0,0914
25	0,0999	0,095	0,0898	0,0999
35	0,1149	0,1065	0,0948	0,1011
50	розчинився	розчинився	0,0998	0,1055
65	розчинився	розчинився	0,1095	0,1203
80	розчинився	розчинився	0,1113	0,1155

Як видно з наведених даних (рис. 5.2-5.3), найменше піддаються набуханню а потім і розчиненню плівки на основі крохмалю модифікованого практично незалежно від pH розчину. Плівки на основі крохмалю не модифікованого виявляються більш стійкішими до дії лужних розчинів, в кислих розчинах починають швидко набухати з наступним розчиненням, причому із зменшенням вмісту крохмалю розчинення відбувається швидше.

Тобто для отримання плівок сільськогосподарського призначення, які мають бути достатньо міцними і еластичними з пролонгованим розкладанням може бути рекомендована композиція на основі гідролізату колагену і крохмалю модифікованого.

### 5.1.2 Визначення вивільнення крохмального компонента плівок

У фотоелектроколориметричному дослідженні вивільнення крохмалю немодифікованого, методика якого заснована на реакції крохмалю з йодом в присутності йодиду калію, спостерігається прямо пропорційна залежність вивільнення крохмального компонента від масової частки крохмалю в плівці (рис. 5.4).

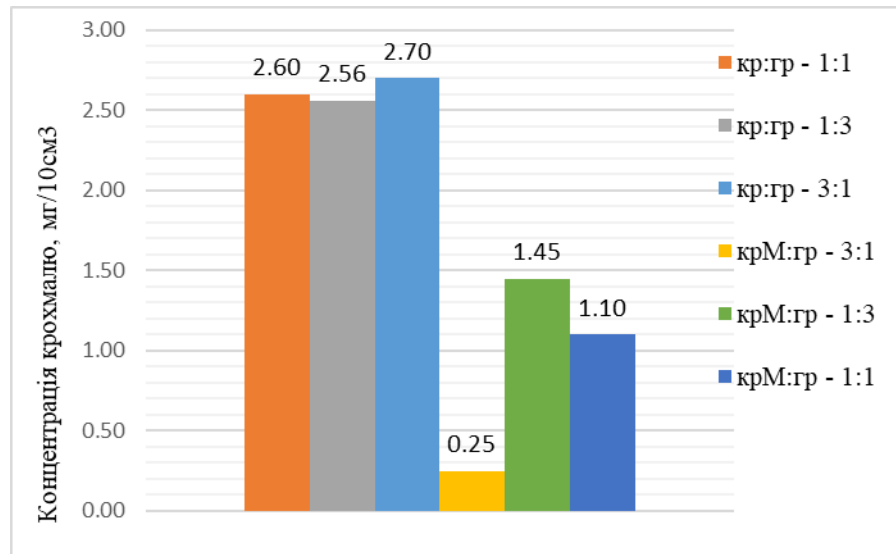


Рис. 5.4 – Вивільнення крохмального компонента плівок

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.

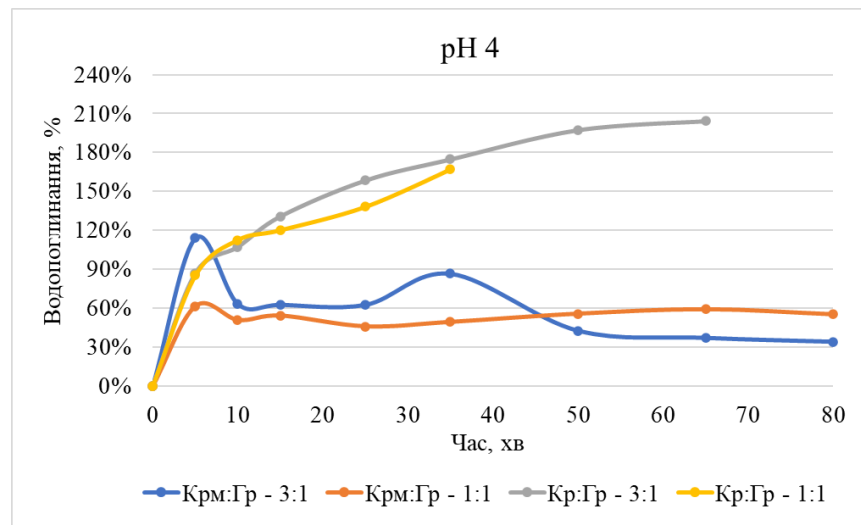
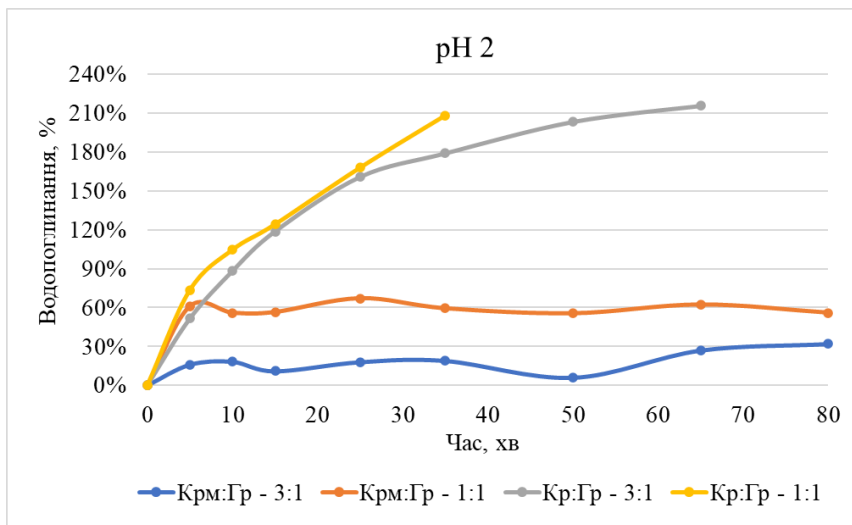


Рис. 5.2 – Розчинність зразків плівок у кислому середовищі

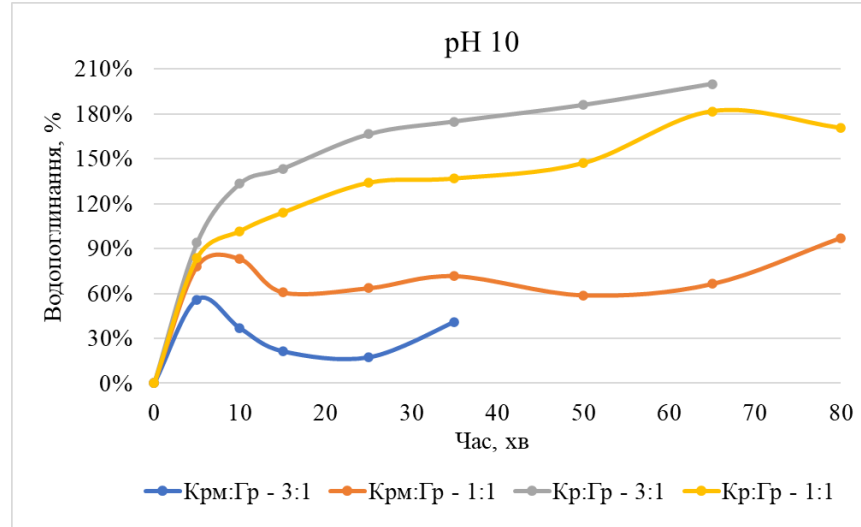
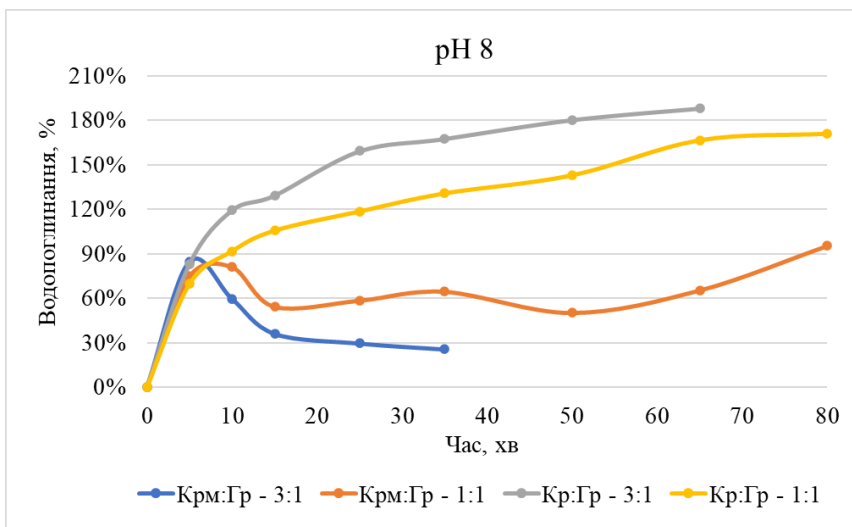


Рис. 5.3 – Розчинність зразків плівок в лужному середовищі

Тобто одночасна присутність у плівці білкового гідролізату та модифікованого крохмалю забезпечує пролонгований ефект вивільнення крохмального компоненту. Ймовірно за рахунок модифікації крохмалю створюються нові можливості для хімічної взаємодії з функціональними групами колагену, що призводить до зменшення здатності плівки до набухання. Це забезпечить поступове розчинення плівки на поверхні насіння і вивільнення поживних речовин, що сприятимуть ефективному його пророщуванню.

### **5.1.3 Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії похідних колагену з крохмалем**

Досліджувані зразки готували таким чином: на водяній бані заварювали крохмаль 10-% розчину при постійному перемішуванні протягом 40 хв, після чого готували композиції крохмаль:гідролізат у різних співвідношеннях. В кожену суміш додавали по 1-2 краплі гліцерину, в якості пластифікатора. Висушування досліджуваних сумішей проводили на тefлоновій підкладці при температурах 20-25 °C протягом 96 год.

Зразки для вимірювання спектрів готували у вигляді таблеток, які отримували пресуванням висушених та подрібнених плівок та спектрально чистого броміду калію у співвідношенні 2:100.

З літератури [128, 130-132] відомо про можливість оцінки структурних та хімічних особливостей сполук за відношенням оптичної густини певної смуги поглинання до оптичної густини смуги внутрішнього стандарту. Стандартними смугами вибрані для частот 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  смуга 2920  $\text{cm}^{-1}$ , а для частот 2000-400  $\text{cm}^{-1}$  - 1406  $\text{cm}^{-1}$ , що характерні для валентних і деформаційних коливань СН-груп ланцюга  $\text{CH}_2$ .

Елементом кожної хімічної групи відповідають певні частоти коливання, а також і відповідні смуги поглинання в ІЧ - спектрі. Знаючи смуги поглинання і спектр речовини, можна ідентифікувати групи, які входять до складу речовини,



а також і саму речовину. Інтенсивність смуги характеризує концентрацію даних хімічних груп, які поглинають світло з визначеною довжиною хвилі, а також молекулярну структуру речовини. Найбільш інтенсивними в спектрі є піки, що відповідають певним коливанням.

1. Найбільш характерні смуги поглинання в спектрі вихідного Кр розташовані в інтервалі частот  $3800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  та  $1800 - 800 \text{ см}^{-1}$  (табл 5.9).

Для полісахаридів характерні наступні області і смуги поглинання: область поглинання  $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$  характеризує валентні коливання асоційованих ОН груп. Широка і інтенсивна смуга валентних коливань  $3423 \text{ см}^{-1}$  характерна для зв'язаних груп ОН, що приймають участь у створенні внутрішньо молекулярних водневих зв'язків. Смуги  $2952 \text{ см}^{-1}$  та  $2921 \text{ см}^{-1}$  відносяться до асиметричних та симетричних валентних коливань  $\text{CH}_2$  – груп.

В області спектру  $1640 - 1557 \text{ см}^{-1}$  спостерігаються деформаційні коливання зв'язків ОН та смуга асиметричних валентних коливань  $\text{C}=\text{O}$ , а в області  $1368 \text{ см}^{-1}$  – деформаційні коливання зв'язку О-Н та валентні коливання  $\text{CH}_2\text{-OH}$  груп.

Інтервал  $1159 - 855 \text{ см}^{-1}$  вміщує набір смуг: смуга  $1159 \text{ см}^{-1}$  характерна для валентних коливань груп  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , смуги  $1154 \text{ см}^{-1}$ ,  $1081 \text{ см}^{-1}$  та  $855 \text{ см}^{-1}$  вказують на валентні коливання груп  $\text{C-O-C}$  та  $\text{C-C}$ , а смуги  $1027 \text{ см}^{-1}$  і  $929 \text{ см}^{-1}$  – характерні для валентних груп  $\text{C-O}$  та  $\text{C=C}$ .

В широкому інтервалі спектру  $777 - 436 \text{ см}^{-1}$  проявляються характерні деформаційні коливання зв'язаних груп ОН, а також деформаційні коливання  $\text{C-O}$ ,  $\text{C-H}$  і  $\text{C=C}$  груп.

Широка смуга в області  $2145\text{-}2061 \text{ см}^{-1}$  відноситься до рухливого протона, що здатен утворювати Н-зв'язки «місткового» типу. Утворена смуга в даній області вказує на присутність слабкозв'язаної вологи.

Таблиця 5.9 – Характеристичні смуги поглинання крохмалів та їх відносна оптична густина

Група	Смуга, см <sup>-1</sup>	Оптична густина, D <sub>i</sub> /D <sub>s</sub> (за площами піків)	Група	Смуга, см <sup>-1</sup>	Оптична густина, D <sub>i</sub> /D <sub>s</sub> (за площами піків)
Крохмаль кукурудзяний			Модифікований кукурудзяний крохмаль		
νOH	3423	386	νOH	3401	166
νCH <sub>2</sub>	2921	вн. ст.	νCH <sub>2</sub>	2919	вн. ст.
νCH <sub>2</sub>	2852	4	νCH <sub>2</sub>	2851	2,9
δ (Н-О-Н) вільні	2145	7,1	δ (Н-О-Н) вільні	2144	1,8
δ (Н-О-Н) вільні	2061	4,7	δ (Н-О-Н) вільні	2065	1,9
-	-	-	CH <sub>2</sub> -CHO, νC=O	1738	4
δ(Н-О-Н) νC=O	1641	90	δ(Н-О-Н), νC=O	1636	55
δ(Н-О-Н)	1557	9	δ(Н-О-Н)	1568	19
δ(CH <sub>3</sub> )	1463	7	δCH <sub>3</sub>	1463	11
νCH <sub>2</sub>	1421	24	νCH <sub>2</sub>	1417	55
CH <sub>2</sub> -OH, δOH,	1368	12	CH <sub>2</sub> -OH, δOH,	1374	2
-	-	-	CH <sub>2</sub> -CHO, δOH	1346	14
CH <sub>2</sub> -OH	1159	23	CH <sub>2</sub> -OH	1240	4
ν(C-O-C)	1155	12	ν(C-O-C)	1156	14
ν(C-O-C)	1082	57	ν(C-O-C)	1082	65
νC-O, ν(C-C)	1027	78	νC-O, ν(C-C)	1024	64
νC-O, νC=C,	922	6	νC-O, νC=C,	922	8
ν(C-O-C)	855	4	ν(C-O-C)	856	6
-	-	-	δC-H, δOH, IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	796	14
δOH, δC-H	777	6	δOH, δC-H	768	8
δC-H, δOH	705	16	δC-H, δOH	730	20
-	-	-	δC-H, δOH	670	40
δC=O, δ(C-C-C)	583	34	δC=O, δ(C-C-C)	575	33
δC=O	518	4	δC=O	523	5,4
δ(C-C)	470-436	8-1,4	δ(C-C)	484-436	12-2,4

У глюкозидній ланці крохмалю (Кр) міститься три реакційноздатних гідроксильних групи, як і в целюлозі. Кукурудзяний крохмаль містить близько 75% високомолекулярного амілопектину і 25% низкомолекулярної амілази.

2. Спектри крохмалю модифікованого мають схожий характер зі спектрами крохмалю вихідного, проте в деяких областях смуги поглинання мають відмінності. В інтервалі частот  $3800-3000\text{ см}^{-1}$  спостерігається зміщення піку зв'язаних ОН груп на  $22\text{ см}^{-1}$  в більш низькочастотну область, а площа оптичної густини відповідного піку зменшується в 2,3 рази.

Аналіз ІЧ-спектрів модифікованого крохмалю в області деформаційних коливань адсорбційно-зв'язаної води Н-О-Н груп свідчить про зменшення піку при  $1635\text{ см}^{-1}$  майже в 2 рази в порівнянні з вихідним зразком, що свідчить про окислення гідроксильних груп в глікозидних циклах до альдегідних груп, а також появу смуги валентних коливань зв'язку С=О карбоксильної групи з довжиною хвилі  $1738\text{ см}^{-1}$ , що є наслідком утворення цих груп при обробці періодатом натрію.

Збільшення оптичної густини смуг при частотах  $1568$  та  $1417\text{ см}^{-1}$  на спектрах модифікованого крохмалю щодо вихідного продукту може бути зумовлене впливом іонізованих карбоксильних груп, які виникають внаслідок дії окислення періодатом натрію. Зміна інтенсивності смуг поглинання в області  $1150\dots 1082\text{ см}^{-1}$  може бути пов'язана з їх конформаційною чутливістю, а також внеском до інтенсивності поглинання коливань груп С-О-С, що утворилися під час окиснення вихідного крохмалю.

Інтенсивності смуг поглинання деформаційних коливань метиленових груп зростають лінійно зі збільшенням числа груп  $\text{CH}_2$ . Поява піків при  $796\text{ см}^{-1}$  і  $670\text{ см}^{-1}$  та збільшення площі піку при  $1417\text{ см}^{-1}$   $\text{CH}_2$ -груп більше ніж в 2 рази свідчить про міжмолекулярну взаємодію водневого зв'язку, а зменшення оптичної густини смуг поглинання вільної води більше ніж в 3 рази в області

2144-2065  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про збільшення міцно зв'язаної вологи в модифікованому крохмалі.

3. Для ІЧ-спектрів білків і продуктів їх розпаду - пептидів - характерна наявність двох основних смуг поглинання - Амід I і Амід II, обумовлених валентними коливаннями  $\text{C}=\text{O}$ -зв'язку (Амід I) і площинними деформаційними коливаннями  $\text{NH}$ -зв'язку (Амід II).

Спектри гідролізату колагену, як і всіх колагенів, дають ряд характеристичних смуг поглинання (табл. 5.10).

Таблиця 5.10 – Характеристичні смуги поглинання гідролізату та їх відносна оптична густина

Група	Смуга, $\text{cm}^{-1}$	Оптична густина, $D_i/D_s$ (за площами піків)	Група	Смуга, $\text{cm}^{-1}$	Оптична густина, $D_i/D_s$ (за площами піків)
	Гр			Гр	
$\nu\text{NH}, \nu\text{OH}$	3417	471	$\text{NH}_3^+$	1162	1
$\nu\text{CH}_2$	2927	вн. ст.	$\nu\text{CN}, \delta\text{OH}$	1082	8
$\nu\text{CH}_3$	2871	0,9	$\nu\text{CN}, \delta\text{OH}$	1047	4
$\nu\text{CH}_2$	2853	2,2	$\nu\text{C-O}, \delta\text{OH}$	1018	10
$\delta(\text{H-O-H})$	2240	12	$\nu\text{C-O}, \nu\text{C=C},$	925	2
$\delta(\text{H-O-H})$	2146	0,8	$\nu(\text{C-O-C}), \nu\text{NH}$	814	29
Амід I, $\nu\text{C=O}$	1670	68	$\delta\text{OCN}, \delta\text{C-H}$	714	36
Амід II, $\delta\text{NH}^+$	1566	42	$(\text{COO}^-), \delta\text{NH},$	639	28
$\nu\text{CN}$			$\delta\text{OH}$		
$\delta(\text{CH}_2), \nu\text{C=O},$	1417	32	$\delta\text{C=O}, (\text{C-C-C}),$	530	61
$\delta(\text{CH}_2)$	1335	2	$\delta(\text{C-C})$	462	2,2
Амід III, $\nu\text{CN}, \delta$	1234	7			
$\text{NH}$					

Смуга  $3417 \text{ cm}^{-1}$  обумовлена валентними коливаннями  $\text{NH}$ -груп, що беруть участь в утворенні водневих зв'язків. Також на спектрах присутні смуги Амід I при  $1670 \text{ cm}^{-1}$  та Амід II в області  $1566 \text{ cm}^{-1}$ . Метиленові ланки проявляються при частотах  $2871 \text{ cm}^{-1}$  (валентні коливання). Метильні групи проявляють характерні смуги при  $2927 \text{ cm}^{-1}$  та  $2853 \text{ cm}^{-1}$  (валентні коливання) і  $1417 \text{ cm}^{-1}$  (деформаційні коливання). Також, на спектрах гідролізату колагену спостерігаються інтенсивні смуги Амід III при  $1234 \text{ cm}^{-1}$ , Амід IV при  $714 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>та Амиду Y при 814 см<sup>-1</sup>, характерних для аміногрупи та груп деформаційних коливань O=C-N. Інтервал 1162-925 см<sup>-1</sup> поєднує набір смуг: смуга 1082 см<sup>-1</sup>, 1047 см<sup>-1</sup> і 1018 см<sup>-1</sup> характерні для валентних груп CN, C-O і C=C, а смуга 1162 см<sup>-1</sup> – вказує на маятникові коливання груп NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Таблиця 5.11 – Відносна оптична густина смуг поглинання за площами піків композицій крохмалю

Крохмаль+гідролізат		Equation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$ R <sup>2</sup> = 0,99552				
Група атомів	Частота коливання, см <sup>-1</sup>	Кр	Гр	Кр-Гр 3:1	Кр-Гр 1:1	Кр-Гр 1:3
vNH vOH	3422-3417-3426-3429-3432	386	471	136	215	233
vCH <sub>3</sub> , vCH <sub>2</sub>	2851-(2853-2871)-2852-2852-(2850-2853)	4	2,2-0,9	5	7	3-3,5
δ(H-O-H)	2146-2240-2153-2153-2149	7,1	12	1,3	0,7	0,7
δ(H-O-H)	2061-2146-2063-2061-2064	4,7	0,8	1,2	0,6	0,6
vC=O	1734-1738-1741	-	-	20	19	13
Амід I, δ(H-O-H)	1651-1670-1654-1651-1649	90	68	77	123	110
Амід II, δ(H-O-H) δNH <sup>+</sup> vCN	1557-1566-1568-1552	9	42	22	27	-
δ(CH <sub>3</sub> )	1463-1459-1462-1464	7	-	11	9	10
δ(CH <sub>2</sub> ), vC=O, CH <sub>2</sub> -OH	1424-1417-1408-1419-1414	24	32	13	25	23
CH <sub>2</sub> -OH	1368-(1375-1379)-1377-1378	12	-	3-8	6	9
δ(CH <sub>2</sub> )	1335-1326	-	2	-	-	1
Амід III, vCN, δNH	1244-1234-1244-1231-1247	-	7	4	8	4
CH <sub>2</sub> -OH, NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	(1158-1159)-1162-1163-1160-1163	23-12	1	17	22	16

$\nu(\text{C-C}), \nu(\text{C-O-C})$ $\nu\text{CN}, \delta\text{OH}$	1094-(1082-1047)- 1098-1099-1100	57	8-4	35	65	38
$\nu\text{C-O}, \delta\text{OH}$	1021-1018-1021-1025- 1030	78	10	43	70	48
$\nu\text{C-O}, \nu\text{C=C},$	922-925-925-929-926	5,6	2	2	3	2
$\nu\text{NH}, \nu(\text{C-O-C})$	855-814-855-858-862	3,9	29	3	2	2
$\delta\text{C-H}, \delta\text{OH}$	777-768-778-776	5,5	-	4	4	5
$\delta\text{OCN}, \delta\text{C-H},$ $\delta\text{OH}$	705-714-707-721-723	16	36	8	10	4
$(\text{COO}^-), \delta\text{NH},$ $\delta\text{OH},$	639-658-643-657	-	28	4	51	48
$(\text{COO}^-), \delta\text{NH},$ $\delta\text{OH}$	606	-	-	10	-	-
$\delta\text{C=O}, (\text{C-C-C})$	583-571-572-580-567	34	-	10	17	17
$\delta\text{C=O}$	518-530-544-523	3,9	61	4	8	-
$\delta(\text{C-C})$	470-462-474-469	1,4	2,2	1	14	-
$\delta(\text{C-C})$	436-430-447-440	8	1,2	1	-	3

Таблиця 5.12 – Відносні інтенсивності Н-зв'язаної води в зразках крохмалю та його композиціях з гідролізатом

$\text{H}_2\text{O}$	Кр	Гр	Кр-Гр 3:1	Кр-Гр 1:1	Кр-Гр 1:3
Зв'язана	90/9=10,0	68/42=1,62	51/22=2,32	123/27=4,55	110/0
Вільна	11,8/9=1,31	12/42=0,29	2,5/22=0,11	1,3/27=0,05	1,3/0

Таблиця 5.13 – Відносні інтенсивності Н-зв'язаної води в зразках крохмалю модифікованого та його композиціях з гідролізатом

$\text{H}_2\text{O}$	Крм	Гр	Крм-Гр 3:1	Крм-Гр 1:1	Крм-Гр 1:3
Зв'язана	55/19=2,89	68/42=1,62	80/30=2,67	120/32=3,75	22/76=0,29
Вільна	7,1/19=0,37	12/42=0,29	1,3/30=0,04	0,7/32=0,02	0,7/76=0,01

Відносні інтенсивності різних типів Н-зв'язаної води дослідних зразків крохмалю кукурудзяного та його композицій з гідролізатом представлені в таблиці 5.12-5.13 Внутрішнім стандартом обрахунків слугувала смуга  $1560\text{ см}^{-1}$ , яка об'єктивно характеризує зміну стану вологи в дослідних сумішах. Обрахунок  $R_1$  та  $R_2$  виконували за формулою:  $R_1 = S_{1650}/S_{1560}$ ,  $R_2 = S_{2150}/S_{1560}$ , де  $R_1$  – показник міцнозв'язаної вологи;  $R_2$  – показник слабкозв'язаної вологи,  $S$  – площа (або інтегральна інтенсивність) відповідної смуги.

Таблиця 5.14 – Відносна оптична густина смуг поглинання за площами піків композицій модифікованого крохмалю

Крохмаль модифікований+гідролізат		Оптична густина, $D_i/D_s$ (за площами піків)				
Група атомів	Частота коливання, $\text{см}^{-1}$	К <sub>мр</sub>	Г <sub>р</sub>	К <sub>рм-Гр 3:1</sub>	К <sub>рм-Гр 1:1</sub>	К <sub>рм-Гр 1:3</sub>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
$\nu\text{NH}$ $\nu\text{OH}$	3463-3417-3431-3436-3405	166	471	158	168	397
$\nu\text{CH}_2$ , $\nu\text{CH}_3$	(2849-2852)- (2853-2871)-(2850-2853)-2851-(2853-2868)	1,3-1,6	2,2-0,9	2,4-3,2	5,5	2,0-0,6
$\delta(\text{H-O-H})$	2144-2240-2145-2149-2149	1,8	12	0,9	0,7	0,5
$\delta(\text{H-O-H})$	2065-2146-2063-2060-2056	1,9	0,8	0,7	0,5	0,1
$\nu\text{C=O}$	1738-1738-1730-1743-1700	4	-	28	7	40
Амід I, $\delta(\text{H-O-H})$	1652-1670-1651-1661-1657	55	68	80	120	22
Амід II, $\delta\text{NH} + \nu\text{CN}$	1565-1566-1568-1559-1577	19	42	30	32	76
$\delta(\text{CH}_3)$	1465-1464-1464-1449	11	-	16	7	10
$\delta(\text{CH}_2)$ , $\nu\text{C=O}$ , $\text{CH}_2\text{-OH}$	1420-1417-1413-1413-1415	55	32	16	26	30

1	2	3	4	5	6	7
$\delta$ (CH <sub>2</sub> -OH),	1374-(1376-1374)- 1374	2	-	5-12	1	-
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1346-1335-1338-1349	14	2	-	3	5
Амід III, $\nu$ CN, $\delta$ NH, CH <sub>2</sub> -OH	1238-1244-1246-1246- 1243	4	7	7	4	4
CH <sub>2</sub> -OH, NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1160-1162-1166-1162- 1157	14	1	13	21	14
$\delta$ OH, $\nu$ CN	1076-(1082-1047)- 1091-1094-1089	65	8-4	87	33	64
$\nu$ C-O, $\delta$ OH	1011-1018-1014-1017- 1020	64	10	33	71	47
$\nu$ C-O, $\nu$ C=C	922-925-925-929-925	8	2	4	3	3
$\nu$ (C-O-C), $\nu$ NH	856-814-861-860-(852- 805)	6	29	4	2	2-4
$\nu$ (C-O-C), $\delta$ OH, IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(796-768)-799-(796- 769)- 779-770	14-8	42	15-5	12	11
$\delta$ OCN, $\delta$ OH, $\delta$ C-H	730-714-729-724-710	20	36	23	7	8
(COO <sup>-</sup> ), $\delta$ NH, $\delta$ OH	670-639-653-648	40	28	-	2	3
(COO <sup>-</sup> ), $\delta$ NH, $\delta$ OH	611	-	-	-	-	78
$\delta$ C=O, (C-C- C)	575-530-(571-568)- 578-551	33	61	5-21	20	-
$\delta$ C=O	523-517-(545-541)- 519-520	5,4	57	18-1	4	5
$\delta$ (C-C), C-I	484-462-472-464	12	2,2	-	5	5
$\delta$ (C-C)	436-430-425	2,4	1,2	-	1	-

Результати спектроскопічних досліджень взаємодії крохмалю модифікованого і не модифікованого з похідними колагену наведені в табл. 5.15 і на рис. 5.5-5.7.



Таблиця 5.15 – Площа піків відносних смуг поглинання за рівнянням Гауса

Крохмаль+гідролізат		Оптична густина, $D_i/D_s$ (за площами піків)				
Група атомів	Частота коливання, $\text{cm}^{-1}$	Кр-Гр 1:3	Кр-Гр 1:1	Кр-Гр 3:1	Крм-Гр 1:1	Крм Гр 3:1
$\nu\text{NH}$ $\nu\text{OH}$	3426-3429-3432-3435-3432	136	215	233	168	155
$\nu\text{C}=\text{O}$	1742-1738-1735-1743-1730	10	18	20	7	25
Амід I, $\delta$ (H-O-H)	1649-1651-1654-1661-1651	130	116	81	102	70
Амід II, $\delta\text{NH}+$ $\nu\text{CN}$	1552-1567-1560-1568	-	57	52	30	29
$\delta$ ( $\text{CH}_3$ ), Амід II	1464-1463-1459-1464-1464	7	6	12	6	14
$\delta$ ( $\text{CH}_2$ ), $\nu\text{C}=\text{O}$ , $\text{CH}_2$ -OH	1422-1429-1409-1412-1413	61	16	15	27	13
$\delta$ ( $\text{CH}_2$ -OH)	1378-1388-1380-1379	1	11	9	-	13
Амід II, $\nu\text{C}=\text{O}$ $\delta\text{NH}$ , $\text{CH}_2$ -OH	1367-1375-1335-1376	2	-	3	2	5
Амід III, $\text{CH}_2$ -OH	1247-1234-1245-1245-1245	3	10	5	4	6
$(\text{CH}_2)\gamma$ $\nu\text{CN}$	1162-1159-1162-1158-1166	12	25	23	21	22
$(\text{C}-\text{C})\nu$ $\nu\text{CN}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	1100-1100-1102-1102-1105	28	54	33	33	35
$\nu\text{C}-\text{O}$ ,	1030-1027-1024-1027-1022	37	79	73	71	70
$\nu\text{C}-\text{O}$ , $\nu\text{C}=\text{C}$ , $\nu\text{NH}$	926-928-925-915-924	-	4	4	2	5
$(\text{C}-\text{O}-\text{C}) \nu$	858-856-854-857-857	1	2	4	2	5
$(\text{C}-\text{O}-\text{C}) \nu, \delta\text{OH}$	778-778-766-779-794	3	7	6	19	21
$\delta\text{OH}$	723-721-712-722-729	3	3	7	14	42
$(\text{COO}^-)$ , $\delta\text{NH}$ , $\delta\text{OH}$	655-644-662-663	39	31	8	5	-
$\delta\text{C}=\text{O}$ , $(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	564-574-570-580	12	12	31	58	87
$\delta\text{C}=\text{O}$	524	-	8	-	-	-
Амід V, $\delta\text{NH}$	468-469-461-469	1	9	3	2	-

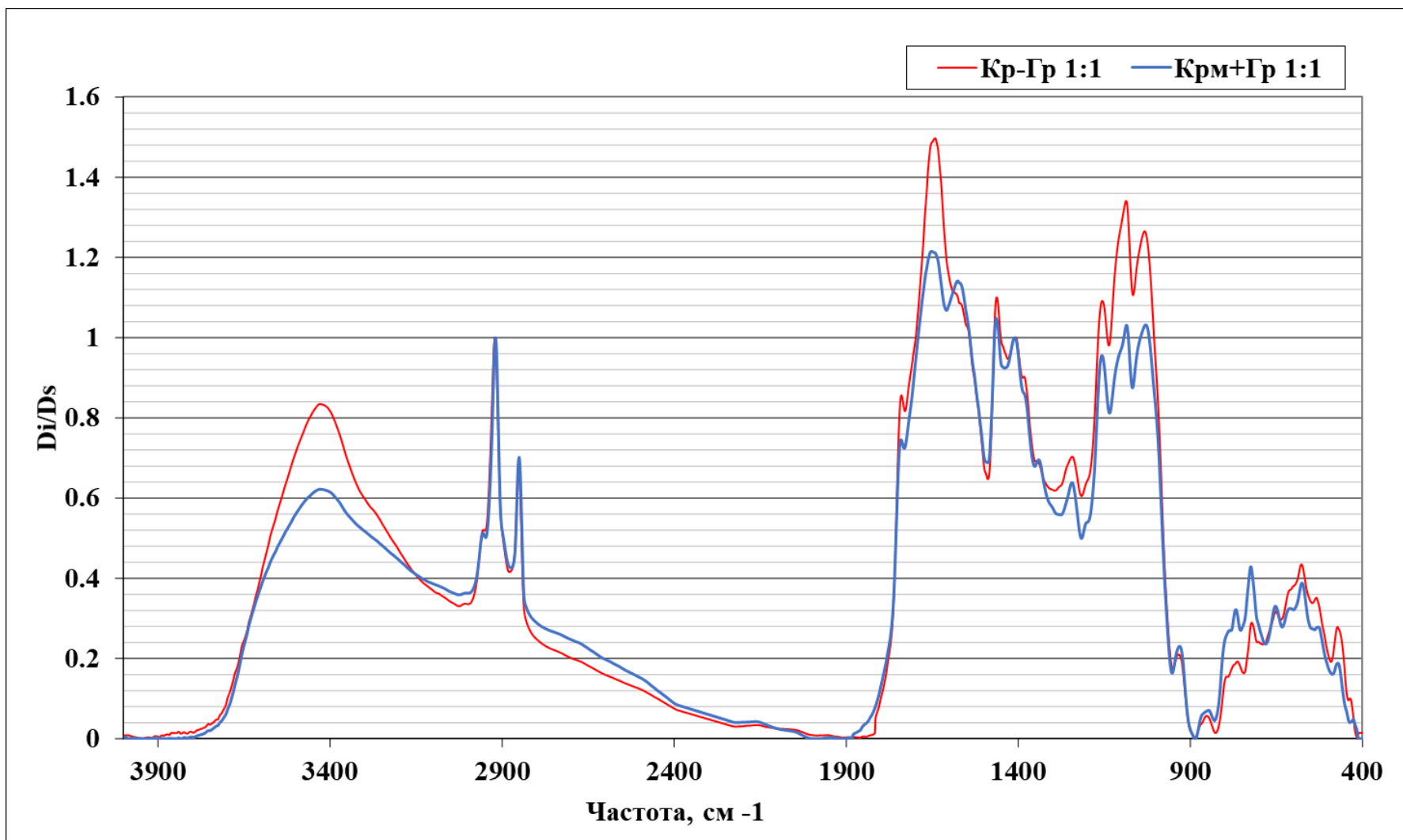


Рис. 5.5 – ІЧ-спектри зразів крохмалю / крохмалю модифікованого та гідролізату у співвідношенні 1:1

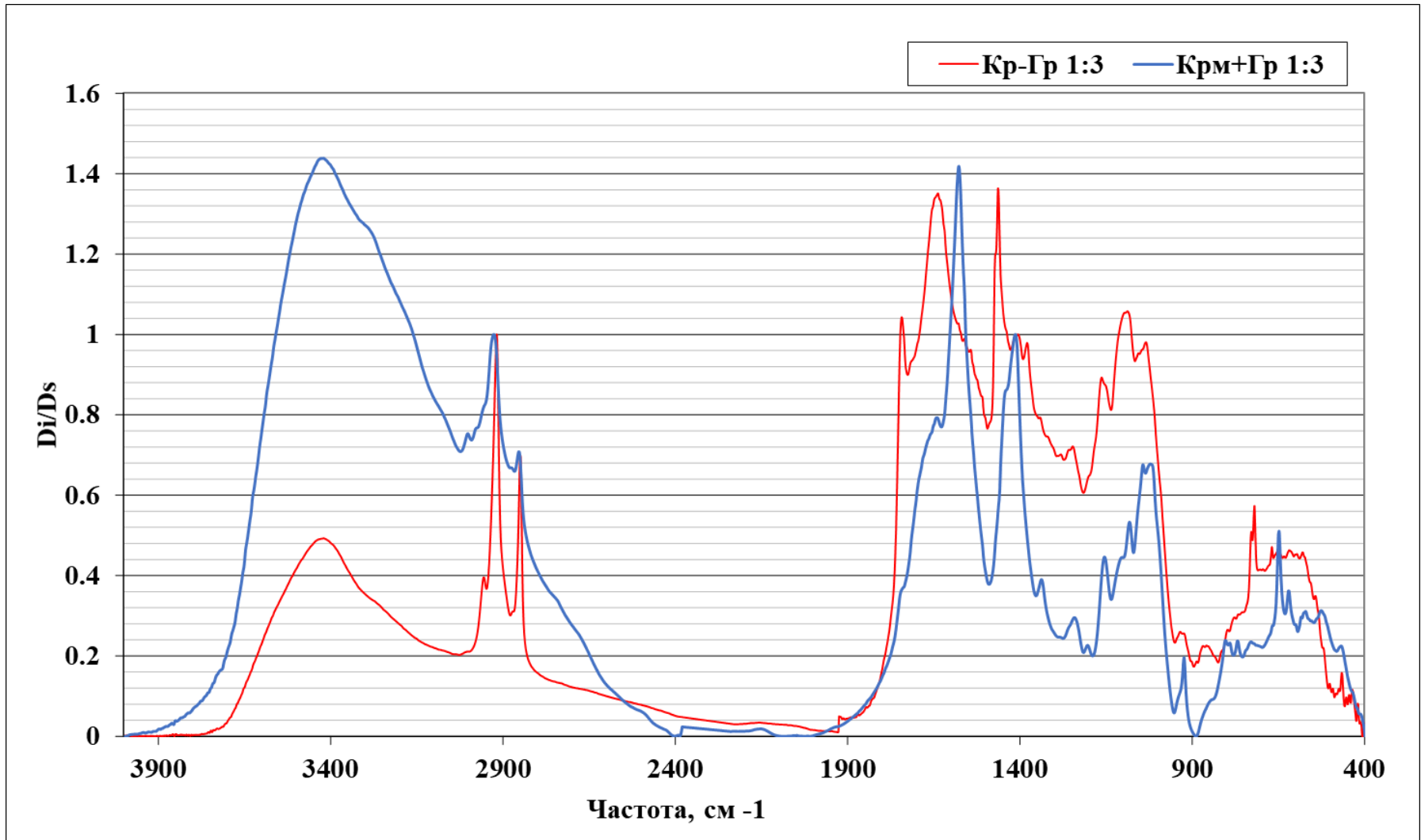


Рис. 5.6 – ІЧ-спектри зразів крохмалю / крохмалю модифікованого та гідролізату у співвідношенні 1:3

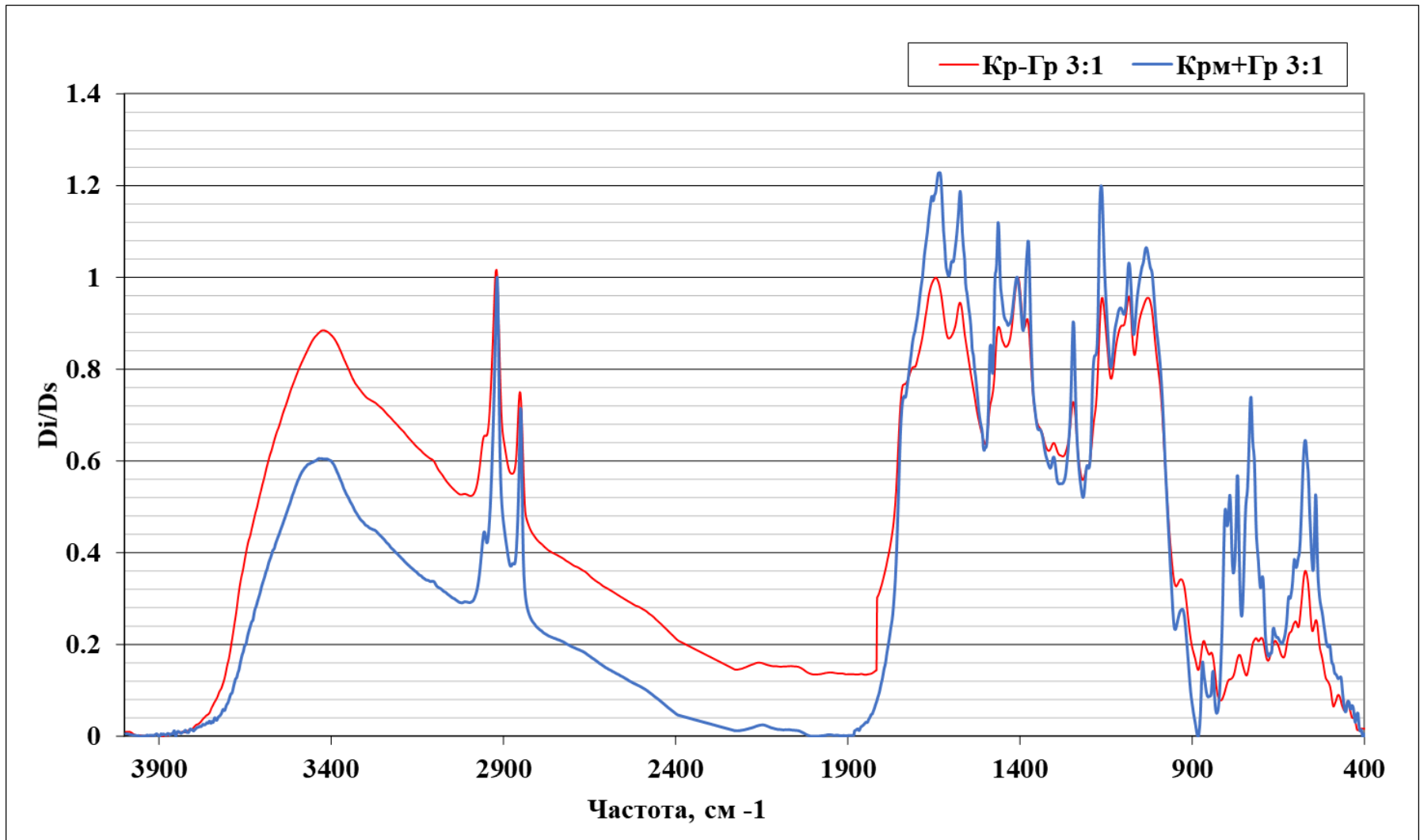
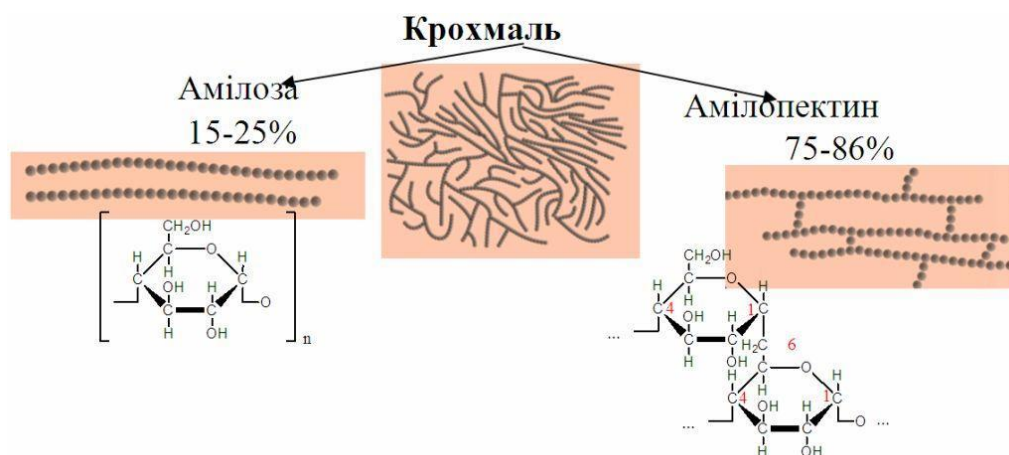


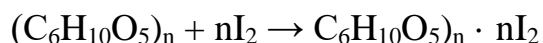
Рис. 5.7 – ІЧ-спектри зразів крохмалю / крохмалю модифікованого та гідролізату у співвідношенні 3:1

З наведених даних можна зробити висновок про те, що найбільші зміни спостерігаються в високочастотній області спектру. Зокрема якщо порівняти ІЧ спектри плівок з крохмалю не модифікованого і модифікованого з однаковою кількістю колагенового гідролізату, то спостерігається зменшення площі піків відносних смуг поглинання 3426-3429-3432-3435-3432  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням груп  $-\text{OH}$  і  $-\text{NH}$ , 1649-1651-1654-1661-1651  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають деформаційним коливанням групи  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  (Амід I), 1552-1567-1560-1568  $\text{cm}^{-1}$ , 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 наявні в гідролізаті колагену і гідроксильними групами крохмалю.

Молекула крохмалю має складну будову і складається з двох структур: амілози (15-25%) та амілопектину (75-86%) структури.



Реакція крохмалю з йодом є якісною саме на амілозну структуру молекули крохмалю, хімічна реакція якої має вигляд:



Молекула крохмалю має в своєму складі дві функціональні групи: карбонільну (альдегідну)  $-\text{COH}$  (характерну для альдегідів) та гідроксильну  $-\text{OH}$  (характерну для спиртів). Отже, крохмаль – це альдегідоспирт.

На ІЧ спектрах плівок з модифікованим крохмалем спостерігається значне збільшення площі піків відносних смуг поглинання 778-778-766-779-794  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням груп  $(\text{C}-\text{O}-\text{C})\nu$ , і

деформаційним коливанням груп  $\delta\text{OH}$ . Відомо, що карбонільні сполуки легко галогенуються із заміщенням атома гідрогену в альфа-положенні, це супроводжується утворенням зв'язків  $\text{C}$ -галоген/йод. На ІЧ спектрах це проявляється збільшенням площі піків відносних смуг поглинання  $564\text{-}574\text{-}570\text{-}580\text{ см}^{-1}$ .

Ймовірніше за все, карбонільні групи як амілози так і амілопектину можуть брати участь у взаємодії з продуктами гідролізу колагену з утворенням хімічних зв'язків, що проявляється у зменшенні здатності плівки до набухання, підвищенні її міцності і еластичності, але для остаточних висновків потрібні додаткові дослідження.

Полімерну композицію для передпосівної обробки готують наступним чином. В реактор-автоклав на 1л з мішалкою заливають 45 г води і при постійному перемішуванні за температури  $35\text{-}40^\circ\text{C}$  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 при температурі  $20\text{-}30^\circ\text{C}$ . Після висушування оброблене насіння ріпаку (рис. 5.8) 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.

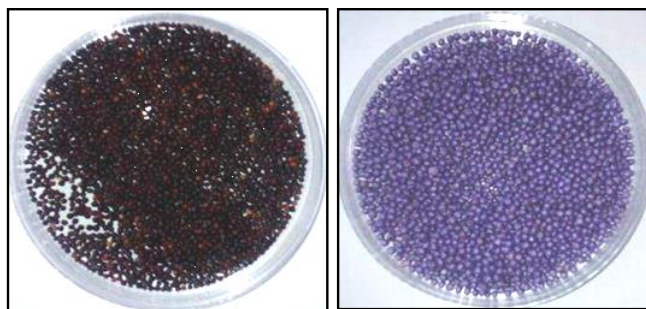


Рис 5.8 – Насіння ріпаку до та після обробки

## **5.2 Дослідження можливості застосування біополімерів, отриманих із відходів шкіри для отримання ультратонких волокон методом електроформування**

Електроформування, як метод формування волокон (ЕФВ) з полімерних розчинів або розплавів під дією постійного струму високої напруги, застосовується для отримання ультратонких волокон та нановолокнистих матеріалів [176].

*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. 5.16.

Для дослідження морфологічних особливостей отриманих волокон в роботі використовувався метод оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп «Біолам С-11»). Для визначення розмірних характеристик волокон використовували метод аналізу цифрових зображень з наступною статистичною обробкою отриманих даних (рис. 5.9).

Таблиця 5.16 – 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 мікрОВОлокна 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.

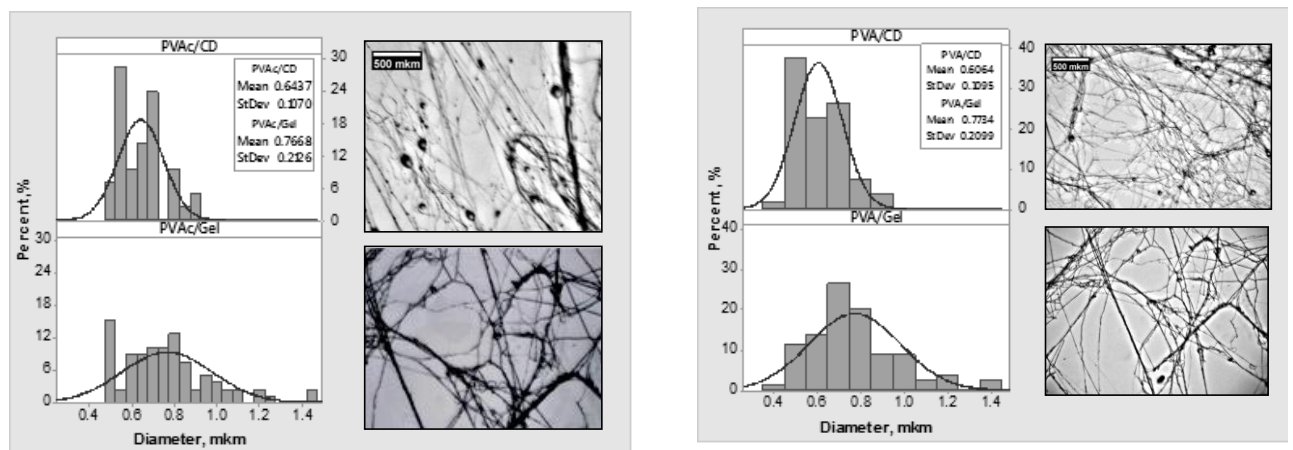


Рис. 5.9 – Визначення розмірних характеристик волокон ПВС/Кг/Желатин, ПВА/Кг/Желатин у співвідношенні 7:3

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 волокноутворення 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.

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 %. У порівнянні з дослідженням електроформуєчої здатності ПВС та ПВА показано, що 69–94 % волокон мають діаметр 0,5-0,72 мкм в залежності від складу композиції [177]. Таким чином можна зробити висновок, що додавання гідролізату колагену не погіршує формуєчу здатність а навпаки дозволяє отримати волокна меншого діаметру та з рівномірним розподілом.

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

### **5.3 Еколого-економічна оцінка технології одержання колагенового гідролізату із малоцінних відходів рибпереробки**

Розробка та запровадження технології повної переробки рибних відходів, зокрема рибних нутрощів, потенційно здатна сприяти тому, щоб рибні відходи стали джерелом додаткового прибутку для виробників, одночасно вирішуючи екологічні проблеми і виключаючи фінансові втрати.

Запровадження технології повної переробки рибних відходів сприятиме отриманню сумарного економічного ефекту, що складатиметься з комерційного ефекту від продажу нового продукту (протеїнової суміші) та екологічного ефекту:

$$E_{\text{заг}} = E_{\text{комерц.}} + E_{\text{еколог.}}, \text{ де} \quad (5.1)$$

$E_{\text{заг}}$  – сумарний ефект впровадження нової технології;  $E_{\text{комерц.}}$  – комерційний ефект від продажу нової продукції;  $E_{\text{еколог.}}$  – екологічний ефект від впровадження нової технології.

Зважаючи на особливості та вимоги до утилізації рибних відходів, екологічний ефект від запропонованої технології, нами запропоновано розраховувати як суму витрат безпосередньо на утилізацію ( $V_y$ ), логістичних витрат на зберігання та транспортування відходів ( $V_{\text{л}}$ ), витрат на послуги еколога ( $V_{\text{п}}$ ), а також екологічного збору для даної категорії відходів ( $E_z$ ):

$$E_{\text{еколог.}} = V_y + V_{\text{л}} + V_{\text{п}} + E_z \quad (5.2)$$

В 2019 році українськими компаніями-імпортерами було ввезено 394 000 тон риби і 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 (нутроці 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.* Розрахунок сумарного екологічного ефекту, що може бути отриманий вітчизняними рибопереробними підприємствами та суспільством в цілому від повної переробки рибних відходів представлено в табл. 5.17. За попередніми розрахунками його загальна сума становитиме 51 млн. грн. на рік за умови збереження обсягів видобутку та переробки риби.

Таблиця 5.17 – Розрахунок річного екологічного ефекту від повної переробки рибних відходів на вітчизняних підприємствах\*

Статті витрат	Витрати на 1 т рибних відходів (грн.)	Загальний обсяг витрат на повну утилізацію рибних відходів (тис. грн.)
Витрати на утилізацію рибних відходів на спеціальних полігонах	780	37962,6
Логістичні витрати на зберігання та транспортування відходів	≈ 30% від суми витрат на утилізацію	11388,78
Екологічний податок		
- в межах населеного пункту або на відстані менш як 3 км від таких меж	15	730,0
- на полігонах на відстані 3 км і більше від меж населеного пункту	5	243,35
Витрати на послуги еколога	0,04% від суми витрат на утилізацію	1778,4
Загальний обсяг витрат за всіма статтями		51373,13- 51859,78

\* розраховано відповідно до ринкових цін, діючих тарифів та ставок екологічного податку станом на 2018 рік

У результаті повної переробки малоцінних рибних відходів за представленою 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. Для оцінки можливого комерційного ефекту від виробництва та продажу зазначеної вище протеїнової суміші, нами в якості індикативної ціни було обрано ринкові ціни рибного борошна, як продукту більш дешевого. А отже, наш прогнозний розрахунок орієнтований на мінімальну ціну, за якою можливо буде реалізувати протеїнову суміш.

Світовий стандарт цін на рибне борошно з 65-процентним вмістом протеїну становить 1300 доларів за тонну. Кожен доданий відсоток протеїну підвищує її ціну на 100 доларів. На внутрішньому ринку середня ціна

рибного борошна (сирий протеїн 51%) становить 11 тис/т. Середня ціна на внутрішньому ринку харчового желатину українського виробництва становить 85000 грн./т.

При розрахунку вартості виробництва протеїнової суміші ми виходили з того, що для організації технологічного процесу (табл. 5.18):

- використовується наявне на підприємстві обладнання, встановлення додаткового обладнання не передбачається;
- не потрібно проводити додатковий найм працівників;
- не потрібно залучати додаткові виробничі площі.

Таблиця 5.18 – Розрахунок економічних витрат на повну переробку малоцінних рибних відходів\*

Статті витрат	Одиниці вимірювання	Обсяг на 1 т відходів	Загальна сума витрат, грн.
0,1н розчин NaOH**	кг	6,72	151,2
0,5М CH <sub>3</sub> COOH**	кг	50,4	856,8
Фермент**	кг	7,28	174,72
Вода на технологічні потреби**	м <sup>3</sup>	120	895,2
Електроенергія на технологічні потреби**	кВт	42,5	26,73
Вартість закупівлі рибних відходів**	кг	1000	300
Амортизація обладнання**		грн.	23,3
Загальна сума витрат на 680 кг сухого продукту (з 1000 кг відходів)	грн.		2427,95
Загальна сума витрат 48,67 тис. тон відходів	млн. грн.		118,17

\*Вихід з 1000 кг відходів становить - 3400 літрів рідини або близько 680 кг (сухого порошку)

\*\* Розраховано відповідно до поточних ринкових цін та тарифів

Таким чином, загальні витрати на повну переробку рибних відходів за зазначеною технологією потребують лише витрат на сировину, матеріали, паливо та амортизацію обладнання. Величина амортизації на практиці буде

варіюватися в залежності від стану обладнання, що застосовується на підприємствах.

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 прибуток близько 363 млн. грн. Комерційний ефект виробництва протеїнової суміші з малоцінних рибних відходів за вище зазначених умов може становити близько  $363 - 118,17 = 244,83$  млн. грн.

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

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

Серед ризиків, що можуть завадити отриманню розрахованого економіко-екологічного ефекту, варто зазначити: зміни вітчизняного законодавства; падіння обсягів добування та переробки риби; скорочення споживання риби та рибопродуктів; поява альтернативних, більш досконаlih технологій.

Додатковий ефект від запровадження представленої технології повної переробки малоцінних рибних відходів може дати експорт протеїнової суміші на міжнародний ринок, де на сьогоднішній день, враховуючи зміну курсу національної валюти, ціна 1 т. рибного борошна на  $\approx 48\%$  вища за ціну внутрішнього ринку, яка була покладена в основу розрахунку.

## 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 кислотного-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 нетканних матеріалів методом електроформування. Визначені технологічні параметри електроформування за участю колагенового гідролізату у складі композиції. За допомогою лабораторної установки капілярного електроформування волокон із напругою 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-колонкової 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 рибопереробного 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Андреева О. А., Грищенко І. М., Зварич І. Т. Особливості шкіряно-хутрової сировини : навч. посіб. К. : Світ Успіху, 2018. 415 с.
2. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Зварич І. Т. Ефективні екологоорієнтовані технології виробництва хутрових і шкіряних матеріалів : монографія / за ред. І. М. Грищенка, І. Т. Зварича. Київ : Світ Успіху : КНУТД, 2018. 350 с.
3. Борисенко Л. Н. Утилизация кожевенных отходов и эффективность их использования в хозяйстве. *Кожевенно-обувная промышленность*. 1991. № 2. С. 37.
4. Богданова И. Е. Современные направления переработки коллагенсодержащих отходов кожевенного производства. *Кожевенно-обувная промышленность*. 2007. № 2. С.30 – 31.
5. Коляда М. К., Плавач В. П. Перспективи використання колаген містких відходів шкіряного виробництва для отримання нетканих матеріалів. *Актуальні проблеми та перспективи розвитку сучасного матеріалознавства: тези доповіді IV Міжнародної науково-практичної конференції молоді і студентів, 26 вересня 2013 р. Київ, КНУТД*.
6. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра: підручник. К.: ДАЛПУ, 1996. 744 с.
7. Xu J., Liu F., Wang T., Goff H.D., & Zhong F. Fabrication of films with tailored properties by regulating the swelling of collagen fiber through pH adjustment. *Food Hydrocolloids*. 2020. № 108. 106016.
8. Noorzai S., Verbeek C.J.R., Lay M.C., & Swan J. Collagen extraction from various waste bovine hide sources. *Waste and Biomass Valorization*. 2020. № 11 (11). P. 5687 – 5698.
9. Alam J., Hossain M., Beg A.H., Nam K.C., & Lee S.S. Effects of tannery wastes on the fattening of growing cattle, carcass, and meat quality. *Food Science of Animal Resources*. 2010. № 30 (2). P. 190 – 197.

10. Sartore L., Schettini E., de Palma L., Brunetti G., Coccozza C. & Vox G. Effect of hydrolyzed protein-based mulching coatings on the soil properties and productivity in a tunnel greenhouse crop system. *Science of The Total Environme.* 2018. № 645. P. 1221 – 1229.
11. Zhang W., Wang X.C., Li X.Y., & Jiang F. A 3D porous microsphere with multistage structure and component based on bacterial cellulose and collagen for bone tissue engineering. *Carbohydrate polymers.* 2020. № 236. 116043.
12. Dewle A., Pathak N., Rakshasmare P., & Srivastava A. Multifarious fabrication approaches of producing aligned collagen scaffolds for tissue engineering applications. *ACS Biomaterials Science & Engineering.* 2020. № 6 (2). P. 779 – 797.
13. Раджабов О. И., Тургун, Г. Тураев А. С., Атажанов А. Ю., Буриев Д. А. Изучение физико-химических свойств сухого коллагена. *Universum: химия и биология.* 2020. № 10 (76). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10782> (дата звернення: 15.01.2021).
14. Головтєєва А. А., Мартинов І. К. Основні напрями використання відходів шкіряного виробництва. *Шкіряна промисловість.* 1987. С. 49.
15. Романюк О. О., Плаван В. П., Комановська К. М. Перспективи переробки жировмісних шкіряних відходів у екологічно безпечне рідке паливо. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія: Технічні науки.* 2016. № 6. С. 166 – 174.
16. Жуховский С. О. Переробка відходів шкіряного виробництва на білкові корми. *Шкіряно-взуттєва промисловість.* 1984. № 12. С. 13 – 15.
17. Переработка отходов кожевенно-обувного производства: справочник / Л. И. Карпухина и др. К.: Техніка, 1983. 85 с.
18. Волкобой М. П., Карпухина Л. Н. О внедрении технологии переработки отходов кож хромового дубления на удобрения. *Кожевенно-обувная промышленность.* 1985. № 9. С. 9 – 11.

19. Кошелева О. Э. Получение белковых оболочек из кожевенных отходов. *Кожа и обувь*. 2005. № 2. С. 42 – 47.
20. Зурабян К. М., Краснов Б. Я., Бернштейн М. М. Материаловедение изделий из кожи: учебник. М.: Легпромбытиздат, 1988. 416 с.
21. Ratnasari I., Yuwono S.S., Nusyam H. & Widjanarko S.B. Extraction and characterization of gelatin from different fresh water fishes as alternative sources of gelatin. *International Food Research Journal*. 2013. № 20 (6). P. 3085 – 3091.
22. Advanced structural and functional materials for protection / W. Lau, S.H. Min, L.N. Sua, M. Jan and A. Tok eds. Trans Tech Publications, 2008. Vol. 136. 202 p.
23. Плаван В. П., Паливода О. М., Коляда М. К. Еколого-економічна оцінка технологій утилізації відходів харчової промисловості. *Формування стратегії поводження з відходами в умовах децентралізації влади: проблеми, перспективи реалізації на рівні місцевих громад* : збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (Київ, 10-11 листопада 2015 р.). К. : Центр екологічної освіти та інформації, 2015. С. 88 – 91.
24. Bucevschi M.D., Chirita G., Colt M., Chirita M. Chemical Modification of Collagen Hydrolyzates. *The Journal of the American Leather Chemists Association*. 1999. № 94 (2). P. 89 – 95.
25. Шаталов И. С., Шаталова А. С., Шлейкин А. Г. Влияние диальдегида крахмала на прочность и растяжение желатиновой плёнки. *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств»*. 2014. № 3. С. 295 – 291.
26. Gómez-Guillén M.C., Pérez-Mateos M., Gómez-Estaca J., López Caballero E., Giménez B., Montero P. Fish gelatin: a renewable material for the development of active biodegradable films. *Trends in Food Science and Technology*. 2009. № 20 (1). P. 3 – 16.

27. Karim A.A., Bhat R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*. 2009. № 23 (3). P. 563 – 576.
28. Benjakul S., Oungbho K., Visessanguan W., Thiansilakul Y., Roytrakul S. Characteristics of gelatin from the skins of bigeye snapper, *Priacanthus tayenus* and *Priacanthus macracanthus*. *Food Chemistry*. 2009. № 116 (2). P. 445 – 451.
29. Binsi P.K., Shamasundar B.A., Dileep A.O., Badii F., Howell N.K. Rheological and functional properties of gelatin from the skin of bigeye snapper (*Priacanthus hamrur*) fish: influence of gelatin on the gel-forming ability of fish mince. *Food Hydrocolloid*. 2009. № 23 (1). P. 132 – 145.
30. Aewsiri T., Benjakul S., Visessanguan W. Functional properties of gelatin from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin as affected by bleaching using hydrogen peroxide. *Food Chemistry*. 2009. № 115 (1). P. 243 – 249.
31. Taheri A., Abedian Kenari A.M., Gildberg A., Behnam S. Extraction and physicochemical characterization of greater lizardfish (*Saurida tumbil*) skin and bone gelatin. *Journal of Food Science*. 2009. № 74 (3). P. E160-E165.
32. Rahman M.S., Al-Mahrouqi A.I. Instrumental texture profile analysis of gelatin gel extracted from grouper skin and commercial (bovine and porcine) gelatin gels. *International Journal of Food Science and Nutrition*. 2009. № 60 (7). P. 229 – 242.
33. Mohtar N.F., Perera C., Quek S. Optimisation of gelatin extraction from hoki (*Macruronus novaezelandiae*) skins and measurement of gel strength and SDS–PAGE. *Food Chemistry*. 2010. № 122 (1). P. 307 – 313.
34. Jongjareonrak A., Rawdkuen S., Chaijan M., Benjakul S., Osako K., Tanaka M. Chemical compositions and characterisation of skin gelatin from farmed giant catfish (*Pangasianodon gigas*). *LWT – Food Science and Technology*. 2010. № 43. P. 161 – 165.

35. Montero P., Borderías J. Emulsifying capacity of collagenous material from the muscle and skin of hake (*Merluccius merluccius* L.) and trout (*Salmo irideus* Gibb): effect of pH and NaCl concentration. *Food Chemistry*. 1991. № 41 (3). P. 251 – 267.
36. Montero P., Álvarez C., Martí M.A., Borderías A.J. Plaice skin collagen extraction and functional properties. *Journal of Food Science*. 1995. № 60. P. 1 – 3.
37. Ruiz-Capillas C., Moral A., Morales J., Montero P. The effect of frozen storage on the functional properties of the muscle of volador (*Illex coindetii*). *Food Chemistry*. 2002. № 78 (2). P. 149 – 156.
38. Wang L., An X., Yang F., Xin Z., Zhao L., Hu Q. Isolation and characterisation of collagens from the skin, scale and bone of deep-sea redfish (*Sebastes mentella*). *Food Chemistry*. 2008. № 108 (2). P. 616 – 623.
39. Nalinanon S., Benjakul S., Visessanguan W., Kishimura H. Tuna pepsin: characteristics and its use for collagen extraction from the skin of threadfin bream (*Nemipterus* spp.). *Journal of Food Science*. 2008. № 73 (5). P. C413 – C419.
40. Yan M., Li B., Zhao X., Ren G., Zhuang Y., Hou H. *et al.* Characterization of acid-soluble collagen from the skin of walleye pollock (*Theragra chalcogramma*). *Food Chemistry*. 2008. № 107 (4). P. 1581 – 1586.
41. Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Nagai T., Tanaka M. Isolation and characterisation of acid and pepsin-solubilised collagens from the skin of Brownstripe red snapper (*Lutjanus vitta*). *Food Chemistry*. 2005. № 93 (3). P. 475 – 484.
42. Wang Y., Regenstein J. M. Effect of EDTA, HCl, and citric acid on Ca salt removal from Asian (silver) carp scales prior to gelatin extraction. *Journal of Food Science*. 2009. № 74 (6). P. C426 – C431.
43. Aewsiri T., Benjakul S., Visessanguan W., Tanaka M. Chemical compositions and functional properties of gelatin from pre-cooked tuna fin.

- International Journal of Food Science and Technology*. 2008. № 43 (4). P. 685 – 693.
44. Morrissey M.T., Lin J., Ismond A. Waste management and by-product utilization / J.W. Park (Ed.). *Surimi and surimi seafood* (2nd ed.). Florida : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005. P. 279 – 323.
45. Kim J.S., Park J.W. Partially purified collagen from refiner discharge of pacific whiting surimi processing. *Journal of Food Science*. 2005. № 70 (8). P. 511 – 516.
46. Kim J.S., Park J.W. Characterization of acid-soluble collagen from pacific whiting surimi processing byproducts. *Journal of Food Science*. 2004. № 69 (8). P. 637 – 642.
47. Park C.H., Lee J.H., Kang K.T., Park J. W., Kim J. Characterization of acid-soluble collagen from Alaska pollock surimi processing by-products (refiner discharge). *Food Science and Biotechnology*. 2007. № 16 (4). P. 549 – 556.
48. El Estado Mundial de la Pesca y la Acuicultura / Food and Agriculture Organization. FAO: Roma, Italy, 2016.
49. Blanco M., Fraguas J., Sotelo C.G., Pérez-Martín R.I., Vázquez J.A. Production of Chondroitin sulphate from head, skeleton and fins of *Scyliorhinus canicula* by-products by combination of enzymatic, chemical precipitation and ultrafiltration methodologies. *Mar. Drugs*. 2015. № 13. P. 3287–3308.
50. Коляда М. К., Плаван В. П. Розробка технології переробки шкіряних відходів для отримання колагенмістких матеріалів з прогнозованими властивостями. *Інтеграція України у європейський науковий простір : тези доповіді Міжнародної науково-технічної конференції V Україно-Польські наукові діалоги* (16-19 Жовтня 2013, Яремче (Українські Карпати)).
51. Воробьев В. И. Использование рыбного коллагена и продуктов его гидролиза. *Известия КГТУ*. 2008. № 13. С. 55 – 58.
52. Chi C.F., Cao Z.H., Wang B., Hu F.Y., Li Z.R., Zhang B. Antioxidant and functional properties of collagen hydrolysates from Spanish mackerel skin as

- influenced by average molecular weight. *Molecules*. 2014. № 19. P. 11211–11230.
53. Halim N.R.A., Yusof H.M., Sarbon N.M. Functional and bioactive properties of fish protein hydrolysates and peptides: A comprehensive review. *Trends Food Sci. Technol.* 2016. № 51. P. 24 – 33.
54. Nam K.A., You S.G., Kim S.M. Molecular and physical characteristics of squid (*Todarodes pacificus*) skin collagens and biological properties of their enzymatic hydrolysates. *Journal of Food Science*. 2008. № 73. P. 249 – 255.
55. Byun H.G., Kim S.K. Purification and characterization of angiotensin I converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from Alaska Pollack (*Theragra chalcogramma*) skin. *Process Biochem.* 2001. № 36. P. 1155 – 1162.
56. Chalamaiah M., Kumar B.D., Hemalatha R., Jyothirmayi T. Fish protein hydrolysate: Proximate composition, amino acid composition, antioxidant activities and applications: A review. *Food Chem.* 2012. № 135. P. 3020 – 3038.
57. Jia J., Zhou Y., Lu J., Chen A., Li Y., Zheng G. Enzymatic hydrolysis of Alaska Pollack (*Theragra chalcogramma*) skin and antioxidant activity of the resulting hydrolysate. *J. Sci. Food Agric.* 2010. № 90. P. 635 – 640.
58. Klompong V., Benjakul S., Kantachote D., Shahidi F. Antioxidative activity and functional properties of protein hydrolyste of yellow stripe trevally (*Selaroides leptolepis*) as influenced by the degree of hydrolysis and enzyme type. *Food Chem.* 2007. № 102. P. 1317 – 1327.
59. Theodore A.E., Raghavan S., Kristinsson H.G. Antioxidative activity of protein hydrolysates prepared from alkaline-aided channel catfish protein isolates. *J. Agric. Food Chem.* 2008. № 56. P. 7459 – 7466.
60. Черных А. Г. Комплексная переработка и рациональное использование сырья рыбной промышленности. *Студенческий научный форум: V Международная студенческая электронная научная конференция*

(Москва, 15 февраля – 31 марта 2013) / Российская Академия Естествознания. Москва, 2013.

61. Коваленко В. О., Панікарова Б. О. Харчова та біологічна цінність білкової добавки на основі рибної колагенмісткої сировини. *Східно-Європейський журнал передових технологій, Технології та обладнання харчових виробництв*. 2012. № 1/6 (55). С. 49 – 51.
62. Bruce Wyatt, Glenn McGourty. Use of marine by-products on agricultural crops. International By-Products Conference, 25<sup>th</sup>-27<sup>th</sup> of April, Anchorage, Alaska: Alaska Sea Grant College Program, University of Alaska Fairbanks (USA). 1990. P. 187 – 194.
63. Способ получения кормовой белково-минеральной муки: пат. № 2262861 РФ С2 МПК<sup>7</sup> А23К 1/10 / В. И. Воробьев, Н. Т. Сергеева. № 2001108484; заяв. 2003.03.29; опубл. 2005.10.27. Бюл. № 30.
64. Способ получения пищевой добавки : пат. № 2241347 РФ С2 МПК<sup>7</sup> А23 L 1/0562, 1/325, 1/30. / Г. Е. Степанцова, В. И. Воробьев. № 2002102173; заяв. 25.01.2002; опубл. 10.04.2004. Бюл. № 34.
65. Воропаев В. М., Блинов Ю. Г., Акулин В. Н. Использование отходов рыбообработки в кормопроизводстве. *Ресурсосберегающие технологии в аквакультуре* : тез. докл. Краснодар, 1996. С. 11.
66. O'Sullivan A., Shaw N.B., Murphy S.C., Van de Vis J.W., Van Pelt-Heerschap H., & Kerry J.P. Extraction of collagen from fish skins and its use in the manufacture of biopolymer films. *Journal of aquatic food product technology*. 2006. № 15 (3). P. 21 – 32.
67. Nagai N., Nakayama Y., Zhou Y. M., Takamizawa K., Mori K., & Munekata M. Development of salmon collagen vascular graft: mechanical and biological properties and preliminary implantation study. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. 2008. № 87 (2). P. 432 – 439.



68. Киладзе А. Б. Рыбные отходы – ценное сырье. *Рыбное хозяйство*. 2004. № 3. С. 58.
69. Киселев В. И. Применение коллагена в медицине. *Морская индустрия (информационно-аналитический журнал)*. 2002. № 2 (15). С. 32.
70. *Химия пищи* : в 2 кн. / И. А. Рогов, Л. В. Антипова, Н. И. Дунченко и др. М.: Колос, 2000. Кн. 1 : Белки: структура, функции, роль в питании. 384 с.
71. Li S.T. Biologic Biomaterials: Tissue-Derived Biomaterials. *Biomaterials: Principles and Applications* / J.B. Park and J.D. Bronzino eds. 1st ed. CRC Press, Boca Raton, 2002. P. 117 – 139.
72. Ambrosio L., Netti P., Santaniello B., Nicolais L. Composite materials as scaffolds for tissue engineering. *Biomedical Polymers and Polymer Therapeutics* / E. Chiellini, J. Sunamoto, C. Migliaresi, R.M. Ottenbrite, D. Cohn eds. 1st ed. Kluwer Academic Publishers, New York, 2001. P. 227 – 233.
73. Mora P.C., Baraldi P.G. Dermocosmetic Applications of Polymeric Biomaterials. *Polymeric Biomaterials* / S. Dumitru ed. 2nd ed. CRC Press, New York, 2001. P. 459 – 490.
74. Sander E.A. and Barocas V.H. Biomimetic Collagen Tissues: Collagenous Tissue Engineering and Other Applications. *Collagen: Structure and Mechanics* / P. Fratzl ed. 1st ed. Springer Science + Business Media, New York, 2008. P. 476 – 505.
75. Urry D. W., McPherson D.T., Xu J., Gowda D.C. and Parker T.M. Elastic and Plastic Protein-Based Polymers: Potential for Industrial Uses. *Industrial Biotechnological Polymers* / Ch.G. Gebelein and Ch.E. Carraher eds. 1st ed. Technomic Publishing Company, Lancaster, 1995. P. 259 – 280.
76. Brodsky B., Werkmeister J.A., Ramshaw J.A.M. Collagens and Gelatine. *Biopolymers. Volume 8 : Polyamides and Complex Proteinaceous Materials II* / S.R. Fahnenstock and A. Steinbüchel eds. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003. P. 119 – 153.

77. Fong H., Chun I., Reneker D.H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 1999. № 40 (16). P. 4585 – 4592.
78. Silk biomaterials and methods of use thereof : Patent US 7674882 B2 / Kaplan D.L., Jin H.-J., Rutledge G., Fridrich S. Appl. № 11/020,650. Filed 24.06.2002. Published 09.03.2010. URL: <https://patents.google.com/patent/US20050260706A1/en> (Accessed: 30.04.2020 ).
79. Cell delivery system comprising a fibrous matrix and cells : Patent US 6790455 B2 / Chu B., Hsiao B. S., Hadjiargyrou M., Fang D., Zong X., Kim K. Appl. № 09/953,114. Filed 14.09.2001. Published 14.09.2004. URL: <https://patents.google.com/patent/US6790455B2/en> (Accessed: 30.01.2020).
80. Electrospun blends of natural and synthetic polymer fibers as tissue engineering scaffold : Patent US 8048446 B2 / Lelkes P. I., Li M., Mondrinos M., Ko F. Appl. № 11/431,484. Filed 10.05.2005. Published 01.11.2011. URL: <https://patents.google.com/patent/US8048446B2/en> (Accessed: 30.04.2020).
81. Cellulose solution in novel solvent and electrospinning thereof : Patent US 20050247236 A1 / Frey M. W., Joo Y. L. Appl. № 10/834,041. Filed 29.04.2004. Published 10.11.2005. URL: <https://patents.google.com/patent/US20050247236A1/en> (Accessed: 30.04.2020).
82. Cot J., Marsal A., Manich A., Celma P., Choque R., Cabeza L., Labastida L. Lopez J. & Salmeron J. Minimisation of Industrial wastes: Adding value to collagen materials. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2003. № 87. P. 97 – 99.
83. Taylor M.M., Diefendorf E.J., Na G.C. Enzymic treatment of chrome shaving. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 1990. № 85. P. 264 – 274.
84. Křesálková, M., Hnaníčková, L., Kupec, J., Kolomazník, K., & Alexy, P. Application of Protein Hydrolysate from Chrome Shavings for Polyvinyl

- Alcohol-based Biodegradable Material. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2002. №97(4). P. 143-149.
85. Mokreis P., Janacove D., Svoboda P., Vasek V. Modelling the solubility of films prepared from collagen hydrolysates. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2009. № 94. P. 231 – 239.
86. А. с. 1436907 СССР МПК А01С 1/06. Способ предпосевной обработки семян / В. Л. Волжин, А. А. Осадчий, А. П. Ширшиков, И. И. Вайнштейн, Э. П. Лурье; заявитель Центральная экспериментально-исследовательская конструкторско-технологическая лаборатория химизации сельского хозяйства Всесоюзного научно-производственного объединения «Союзсельхозхимия». № 4157459/30-15 ; заявл. 16.10.1986 ; опубл. 15.11.1988. Бюл. № 42.
87. А. с. СССР 1276274, МПК А01С 1/06. Состав для покрытия семян кукурузы / А. К. Микитаев, Х. Т. Кумышев, С. И. Сенькевич, М. Х. Кожоков, И. А. Шекихачева; заявитель Кабардино-Балкарский ордена Дружбы народов государственный университет. № 3873846/30-15; заявл. 27.03.1985; опубл. 15.12.1986. Бюл. № 46.
88. Полімерна композиція для передпосівної обробки насіння: пат. 45057 Україна : МПК А01С 1/06 / С. А. Крута, І. Ф. Миронюк, О. Я. Куцела, С. В. Федорченко, М. С. Курта. № u200904832; заявл. 18.05.2009; опубл. 26.10.2009. Бюл. № 20.
89. Бенькевич К., Гжегожевская У. Использование коллагеновых волокон для медицинских целей. *Кожевенно-обувная промышленность*. 1984. № 12. С. 15.
90. Залаев С. Т. Герметизация легкого с применением коллагеновых материалов и клеевых композиций. Экспериментальное исследование: дис. ...канд. мед. наук: 14.00.27. Саратов, 2005. 108 с.
91. Андреев Д. Ю. Современные раневые покрытия. Часть I. *Вестник хирургии*. 2009. № 3. С. 98 – 102.

92. Андреев Д. Ю. Современные раневые покрытия. Часть II. *Вестник хирургии*. 2009. № 4. С. 109 – 112.
93. Истранов Л. П., Абоянц Р. К., Истранова Е. В. Местные гемостатические средства на основе коллагена. *ФАРМиндекс-Практик*. 2010. № 10. С. 56 – 59.
94. Беляева Т. А. Применение коллагенсодержащих препаратов при хирургическом лечении пародонтальных заболеваний. *Профилактика и лечение основных стоматологических заболеваний*. Л., 1984. С. 113 – 115.
95. Пустыльник Я. И. Кожевенные отходы – золотое дно. *Style*. 2001. № 3. С. 90 – 91.
96. Использование коллагенсодержащего сырья в мясной промышленности / Е. И. Титов и др. *Мясная индустрия*. 2008. № 6. С. 49 – 52.
97. Способ получения коллагеновых волокон из коллагенсодержащих тканей животных : пат. 2007926 GB Нэтчурал Рисорсиз (Мануфакчуринг) Лимитед (GB); Ральф Хэдден ; Заявл. 30.11.90; Опубл. 28.02.94.
98. Crispim A., Mota M. Leather shavings treatment – an enzymatic approach. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2003. № 87 (5). P. 203 – 207.
99. Liu Yuansen, Qi Wang, Li Li. Biodegradable PVA/Gelatin blends prepared by reactive extrusion. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2012. № 96 (3). P. 106-112.
100. Zhongkai Zhang, Guoying Li, Bi Shi. Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed split wastes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2006. № 90 (1). P. 23 – 28.
101. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М.: Легкая индустрия, 1971. 335 с.
102. Heidemann E. Die gegenwärtigen Kenntnisse von Kollagen. *Das Leder*. 1991. № 42 (4). P. 21 – 36.

103. Heidemann E. Überlegungen, Wie die Massen von Gerbstoffen und Fetten in der Kollagenstruktur eingelagert werden. *Das Leder*. 1995. № 46 (8). P. 149 – 154.
104. Reich G. Collagen report: A Review about the present State. *Das Leder*. 1995. № 46 (8). P. 192 – 199.
105. Боєчко Ф. Ф. Біологічна хімія : навч. посібник для студ. природн. факульт. пед. навч. зал. К.: Вища школа, 1995. С. 68 – 69.
106. Heidemann E. Fundamentals of Leather Manufacture. Darmstadt : Eduard Roether KG., 1993. 647 p.
107. IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature. Abbreviations and Symbols for description of conformation of polypeptide chains. *Pure Appl. Chem.* 1974. № 40. P. 291 – 308. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac197440030291>.
108. Hulmes D.J.S., Miller A., Parry D.A.D., Piez K. A., Woodhead-Galloway J. Analysis of the primary structure of collagen for the origins of molecular packing. *Journal Molecul Biology*. 1973. № 79 (1). P. 137 – 148.
109. Кутянин Г. И., Остащенко Л. С., Уруджев Р. С., Голубятникова А. Т. Об уменьшении степени кристалличности структуры коллагена в результате дубления. *Изв. ВУЗов. Технол. лёгкой пром.* 1974. № 2 . С. 60 – 64.
110. Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки / пер. с нем. М.: Мир, 1985. 456 с.
111. Ordell J., Miller A., Irving T., Fischetti R. F., Hammersley A. P., Wess T. J. The in situ supermolecular structure of type I collagen. *Structure*. 2001. № 11 (9). P. 1061 – 1069.
112. Komanowsky M. Thermal stability of hide and leather at different moisture content. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 1991. № 86 (9). P. 296 – 302.
113. Datta-Munshi J.S., & Dutta H.M. eds. Fish morphology: Horizon of new research. CRC Press LLC, 1996. 434 p.
114. Plavan V., Koliada M., Chen W., Barsukov V. Extraction of collagen from fish waste and determination of its amino acid composition. Proceedings of the 4<sup>th</sup> International conference on advanced materials and systems, (Bucharest,

- Romania, 23<sup>th</sup>-25<sup>th</sup> Oct. 2014) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. Bucharest: ICPI, 2014. P. 267 – 272.
115. Skanderby M. Protein hydrolysates: Their functionality and applications. *Food Technology International Europe*. 1994. № 10. P. 141 – 144.
116. Chakraborty R. Optimization of hydrolysis of chrome shavings by enzyme from *P. lilacinus*. *The Journal of the American Leather Chemists Association*. 2004. № 99 (3). P. 103 – 109.
117. Chi Yuanlong, Cui Min, Cui Xiaojun. Enzymatic hydrolysis of skin shavings for preparation of collagen hydrolysates with specified molecular weight distribution. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2012. № 96 (1). P. 16 – 20.
118. Bucevschi M.D., Chirita G., Colt M. *et al.* Chemical modification of collagen hydrolyzates. *The Journal of the American Leather Chemists Association*. 1999. № 94 (2). P. 89 – 95.
119. Gousterova A., Braikova D., Goshev I., Christov P., Tishinov K., Vasileva-Tonkova E., ... & Nedkov P. Degradation of keratin and collagen containing wastes by newly isolated thermoactinomycetes or by alkaline hydrolysis. *Letters in applied microbiology*. 2005. № 40 (5). P. 335 – 340.
120. Bowes J. H., Elliott R. G. & Moss J. A. The composition of collagen and acid-soluble collagen of bovine skin. *Biochemical Journal*. 1995. № 61 (1). P. 143.
121. Schomburg D. and Schomburg I. eds. Springer handbook of enzymes. Berlin: Springer, 2002.
122. Гаркавенко С. С., Стаценко Д. В., Злотенко Б. М. Використання ензимів у шкіряно-взуттєвому виробництві : монографія / Київ. нац. ун-т технологій та дизайну. Київ : КНУТД, 2016. 187 с.
123. Андрианова Г.И., Шестаков И.С., Куциди Д.А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха: учеб. для ВУЗов. М.: Легпромбытиздат, 1987, 464 с.

124. Шестакова И.С. Изменения коллагена под действием ферментов. М.: ВНИТОлегпром, 1951.
125. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха: учебное пособие / под ред. И.П. Страхова. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 312 с.
126. Кутянин Г. И., Остащенко А. С. Исследование термостойкости коллагена дифференциальным термическим и термогравиметрическим методами. ДАН СССР, 1971. № 4. С. 912.
127. Марпл С. Л., Цифровой спектральный анализ и его приложения. М.: Мир, 1990. 580 с.
128. Козлова Т. В., Вдовина С. В., Жарков В. В. Зависимость спектральных характеристик ИК-полос поглощения уретановой группы от содержания жесткого блока в линейных полиэфируретанах. *Высокомолекулярные соединения*. 1991. № А 33 (4). С. 831 – 836.
129. Исакова О. П., Тарасевич Ю. Ю. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin: учебно-методическое пособие. Астрахань, 2007. 67 с.
130. Браун Д., Флорд А., Сейнсбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. 300 с.
131. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
132. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1974. 444 с.
133. Cole, M., Eggleston, G., & Triplett, A. New Starch Methodology to Measure Both Soluble and Insoluble Starch. *Journal of Crop Production*. 2017. № 1. P. 149 – 178.
134. Koliada, M., Ishchenko, O., Plavan, V., Bessarabov, V. Characterisation of Electrospun Fibers made of PVA or PVAc and Collagen Derivative. *Vlakna a Textil*. 2018. № 2(25). P. 48-51.

135. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс). М.: Машиностроение, 2001. 231 с.
136. Burger C., Hsiao B.S., Chu B. Nanofibrous materials and their applications. *Annual Review of Materials Research*. 2006. № 36 (1). P. 333 – 368.
137. Технология Nanospider™. Элмарко. URL: <http://www.elmarco.com/electrospinning/electrospinning-technology/>. (дата звернення: 30.01.2021).
138. Brown P.J. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles / by ed. P.J. Brown, K. Stevens. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2007. 518 p.
139. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д. Тверді відходи: збір, переробка, складування : навч. посіб. К.: Кондор, 2010. 552 с.
140. Consumption of Fish and Fishery Products. *FAO of the United Nations*. URL: <http://www.fao.org/fishery/statistics/global-consumption/en> (Accessed: 30.01.2021)
141. ПУБЛІЧНИЙ ЗВІТ Державного агентства рибного господарства України за 2019 рік. URL: [https://darg.gov.ua/publicnij\\_zvit\\_derzhavnogo\\_0\\_0\\_0\\_8359\\_1.html](https://darg.gov.ua/publicnij_zvit_derzhavnogo_0_0_0_8359_1.html) (дата звернення: 30.01.2021).
142. Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року : Розпорядження Кабінету Міністрів України від 8 листопада 2017 р. № 820-р // База даних «Законодавство України» / ВР України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80> (дата звернення: 25.05.2020).
143. Гуменюк Г. Д., Войтюк Г. В. Поводження з відходами: вимоги Європейського Союзу і законодавства України. *Стандартизація сертифікація якість*. 2015. № 3. С. 26 – 29.
144. Зерук В. А. Аналіз нормативно-правової бази реалізації політики поводження з відходами в Україні. *Управління проектами, системний аналіз і логістика*. Київ: НТУ, 2013. № 12. С. 276 – 288.



145. Директива Європейського парламенту та Ради 1999/31/ЄС від 26 квітня 1999 року про захоронення відходів. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1999/31/oj> (дата звернення: 25.05.2020).
146. Федунь М. В. Правове регулювання поводження з відходами згідно з Угодою про асоціацію між Україною та Європейським Союзом. *Науковий вісник Міжнародного гуманітарного університету. Серія: Юриспруденція*. 2015. № 13 (2). С. 124 – 126.
147. Директива Європейського парламенту та Ради 2008/98/ЄС від 19 листопада 2008 року про відходи (рамкова). URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj> (дата звернення: 25.05.2020).
148. Brodsky B., Werkmeister J. A., Ramshaw J. A. M. Collagens and Gelatine. *Biopolymers. Volume 8 : Polyamides and Complex Proteinaceous Materials II* / S. R. Fahnenstock and A. Steinbüchel eds. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003. P. 119 – 153.
149. Mora P. C., Baraldi P. Dermocosmetic Applications of Polymeric Biomaterials. In: S. Dumitru, ed. *Polymeric Biomaterials*. CRC Press, New York, 2001. P. 459 – 490.
150. Регламент (ЄС) № 1069/2009 Європейського Парламенту та Ради від 21 жовтня 2009 року, що встановлює правила охорони здоров'я стосовно побічних продуктів тваринного походження та похідних продуктів, не призначених для споживання людиною. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2009/1069/oj> (дата звернення: 25.05.2020).
151. Архіпова Г. І., Галушка Ю. О. Вплив звалищ побутових відходів на здоров'я людей. *Вісник НАУ*. 2009. № 3. С. 217 – 219.
152. Дослідження впливу полігонів ТПВ на навколишнє середовище. URL : [https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/25370/1/poligony\\_TPV\\_Kalashnyk.pdf](https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/25370/1/poligony_TPV_Kalashnyk.pdf) (дата звернення: 25.01.2021).

153. Генік Я. В. Еколого-біологічні основи відновлення ландшафтів, порушених звалищами та полігонами твердих побутових відходів. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2009. Вип. 19.2. С. 77 – 82.
154. Sathish M., Madhan B., Rao R.J. Leather solid waste: An eco-benign raw material for leather chemical preparation – A circular economy example. *Waste Management*. 2019. № 87. P. 357 – 367.
155. Morera J.M., Bacardit A., Ollé L., Bartolí E., Borràs M.D. Minimization of the environmental impact of chrome tanning: A new process with high chrome exhaustion. *Chemosphere*. 2007. № 69. P. 1728 – 1733.
156. Kanagaraj J., Senthilvelan T., Panda R.C., Kavitha S. Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*. 2015. № 89. P. 1 – 17.
157. Jenkins R., Barton J., Bartzokas A., Hesselberg J., Knutsen H.M. *Environmental Regulation in the New Global Economy*. Northampton, Massachusetts: Edward Elgar Publishing, 2002. 2256.
158. Регламент (ЄС) № 1907/2006 Європейського Парламенту та Ради від 18 грудня 2006 року щодо реєстрації, оцінки, авторизації та обмеження хімічних речовин (REACH), що створює Європейське агентство хімічних речовин. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2014-04-10> (дата звернення: 25.05.2019).
159. Директива 2010/75/ЄС Європейського Парламенту та Ради від 24 листопада 2010 року про промислові викиди (комплексне попередження та контроль забруднення). URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj> (дата звернення: 25.05.2020).
160. 2013/84 / ЄС: Рішення про виконання Комісії від 11 лютого 2013 року про встановлення найкращих доступних методів (ВАТ) висновків відповідно до Директиви 2010/75 / ЄС Європейського Парламенту та Ради про промислові викиди для дублення шкір. URL: [https://eur-lex.europa.eu/eli/dec\\_impl/2013/84/oj](https://eur-lex.europa.eu/eli/dec_impl/2013/84/oj) (дата звернення: 25.05.2020).

161. У минулому році експорт рибної продукції збільшився на 8 %.  
*Держрибагентство.* 2019. URL:  
[http://darg.gov.ua/u\\_minulomu\\_roci\\_eksport\\_0\\_0\\_0\\_8371\\_1.html?search=%B3%EC%EF%EE%F0%F2](http://darg.gov.ua/u_minulomu_roci_eksport_0_0_0_8371_1.html?search=%B3%EC%EF%EE%F0%F2) (дата звернення: 25.05.2020).
162. FAO Technical Guidelines for Responsible Fisheries. № 7. Rome, FAO, 1998. 33 p.
163. Плаван В. П., Ліщук В. І., Саблій Л. А. Еколого-економічна оцінка технології безхромового дублення шкіри для ортопедичних виробів. *Легка промисловість.* 2012. № 4. С. 42 – 43.
164. Plavan V., Valeika V., Kovtunenکو O., Shirvaityte J. THPS Pretreatment before tanning (Chrome or Non-Chrome). *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2009. № 93 (5). P. 186-192.
165. Taotao Q., Xuechuan W., Longfang R. Recovery of collagen from Phosphonium Tanned Leather Shavings and Application as Formaldehyde Scavenger. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2009. № 104 (9). P. 316 – 322.
166. Plavan V., Kovtunenکو O., Koliada M. Extraction of Collagen from Phosphonium Tanned Leather Waste and Research of its Properties. Abstract for 2013 CAS - TWAS Symposium on Green Technology (SGT2013), (October 20-23, 2013. Beijing, China). USB Flash Drive 8 GB.
167. Plavan V. Application of collagen-containing waste to produce of biopolymers and composites with predictable properties. Program and proceeding of Baltic Polymer Symposium-2013, (Trakai, Lithuania, 18-21 Sept. 2013) / Vilnius University, Kaunas Technical University. Trakai, 2013. P. 154.
168. Zhang Z.K., Li G.Y., Shi B. Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed split wastes. *Journal of the Society of Leather Technologist sand Chemists.* 2006. № 90 (1). P. 23 – 27.

169. Максимюк Н. Н., Марьяновская Ю. В. О преимуществах ферментативного способа получения белковых гидролизатов. *Фундаментальные исследования*. 2009. № 1. С. 34 – 35.
170. Коляда М. К., Плаван В. П., Барсуков В. З. Властивості колагенового гідролізату, отриманого із безхромових шкіряних відходів. *Вісник КНУТД*. 2014. № 2 (76). С. 11 – 16.
171. 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.
172. Plavan V., Koliada M., Barsukov V. Obtaining and testing Useful Components from Wet White Leather Waste. *Materials in leather industry: safety and environment protection* / T. Sadowski, P. Olszewski eds. Krakow: Instytut Przemyslu Skorzanego, 2014. P. 228 – 234.
173. Plavan V., Koliada M., Beleska K. Collagen-based fish waste as a source for the preparation of biopolymeric materials. *Baltic Polymer Symposium - 2014 : Program and proceeding*. (Laulasmaa, Estonia, 24-26 Sept. 2014) / Tallinn University of Technology. Laulasmaa, 2014. P. 154.
174. Koliada M., Plavan V. Problems of Efficient Processing and Use of Collagen-Containing Materials. *15th International Conference on Polymers and Organic Chemistry (POC-2014)*, June 10-13 Timisoara, Romania : conference paper. *Pure and Applied Chemistry*. 2014. № 86 (1). P. 43 – 49.
175. 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.
176. Megelski S., Stephens J.S., Chase D.B., Rabolt J.F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules*. 2002. № 35 (22). P. 8456 – 8466.

177. Ishchenko, O., Plavan, V., Resnytskyi, I., & Liashok, I. Producing of nonwoven materials by electrospinning the biocompatible polymers with chitosan addition. *Technology audit and production reserves*. 2018. № 5 (3(43)). P. 4-7

## ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор з науково-педагогічної діяльності  
(освітня діяльність)

д.е.н., доц. Моргулець О.Б.

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 р.



АКТ

впровадження у навчальний процес і освітньо-наукову діяльність  
результатів дисертаційної роботи  
Коляди Максима Костянтиновича

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Коляди М.К. впроваджено в навчальний процес і освітньо-наукову діяльність кафедри прикладної екології, технології полімерів і хімічних волокон КНУТД. Зокрема:

1. Використано при підготовці курсів лекцій, матеріалів практичних і лабораторних занять за дисциплінами:
  - Загальна хімічна технологія (викладається для бакалаврів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія: освітні програми «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів», «Хімічні технології та дизайн волокнистих систем», «Технологія та експертиза шкіри і хутра», «Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика»).
  - Основи екології (викладається для студентів всіх спеціальностей).
2. Результати науково-дослідної роботи використані при підготовці кваліфікаційних робіт магістрів, де здобувач був консультантом:
  - 1) Комановська Катерина Михайлівна гр. МгПП-15 на тему «Одержання та властивості полімерних матеріалів на основі похідних колагену» (науковий керівник проф. Плаван В.П.);
  - 2) Чепок Аліна Сергіївна гр. МгПП-16 на тему: «Розробка та дослідження композиції для отримання плівок сільськогосподарського призначення» (науковий керівник проф. Плаван В.П.);
  - 3) Портян Наталія Олександрівна гр. МгПП-16 на тему: «Розробка та дослідження композиції для отримання плівок медичного призначення» (науковий керівник проф. Плаван В.П.);
3. 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 рр.).

На основі результатів дисертаційної роботи запропоновані раціональні методи утилізації колагенвмісних відходів шкіряних і рибопереробних підприємств для отримання біополімерних матеріалів медичного і сільськогосподарського призначення. Використання похідних колагену, отриманих із колагенмістких відходів, у складі полімерних матеріалів підвищує їх здатність до біодеградації, забезпечує формування корисних властивостей.

Результати дисертаційної роботи розглядалися і були одногослосно схвалені на засіданні кафедри прикладної екології, технології полімерів і хімічних волокон 18 січня 2021 р., протокол № 7.

Зав. кафедри прикладної екології,  
технології полімерів та хімічних волокон,  
д.т.н., проф.

Секретар кафедри ПЕТПХВ



В.П. Плаван

І.О. Ляшок



## ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ  
 Директор ТОВ "Прилуцький завод  
 "Білкозин"  
 Давида Р. Я.  
 2019 р.



## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи  
 Коляди Максима Костянтиновича  
 в діяльність підприємства

ТОВ "Прилуцький завод – "Білкозин" (м. Прилуки) спеціалізується на виготовленні колагенових оболонки для використання у виробництві ковбасних виробів, сосисок та інших харчових продуктів. Сировиною для виробництва колагенової оболонки служить спилок голиний (сітчастий шар дерми шкір великої рогатої худоби), який отримують зі шкіряних заводів. В результаті виробництва утворюється значна кількість колагеновмісних відходів. В даний час практично відсутні ефективні технології переробки таких відходів. Одні технології дуже трудовмісні та енергозатратні, інші – малопродуктивні.

Після ознайомлення з результатами дисертаційної роботи М.К. Коляди науково-технічна комісія ТОВ "Прилуцький завод - "Білкозин" у складі:

Голова комісії - начальник служби якості Гайдай Т.В.

Заступник голови комісії – головний технолог Чумаченко Т.В.

Члени комісії – технічний директор Дяченко А.Д.

констатує, що ТОВ "Прилуцький завод – "Білкозин" зацікавлене в розробці способу переробки та утилізації утворених на підприємстві відходів, для одержання колагенових гідролізатів, які можна використати для виготовлення полімерної композиції для передпосівної обробки насіння.

Полімерна композиція для передпосівної обробки насіння включає плівко утворювач та біологічно активну речовину, як плівко утворювач використовується натрієва сіль карбоксиметильованого крохмалю, а як біологічно активну речовину можна використати гідролізат колагену, який являється додатковим джерелом азотовмісних добрив. Гідролізат колагену може бути отриманий із недублених відходів шкір великої рогатої худоби.

Натрієва сіль карбоксиметилкрохмалю являє собою простий естер крохмалю і монохлороцтової кислоти формули  $[C_6H_7O_2(OH)_3-$



$x(\text{OCH}_2\text{COONa})_x]_n$  і випускається під маркою 50 "Карбоксикрин С" (ТУ У 6-04872 671.061-96).

Отримання гідролізату колагену відбувалось таким чином. У реактор завантажували подрібнену колагеновмісну сировину, яка не може бути використана за прямим призначенням, додавали 1М розчин оцтової кислоти у співвідношення 1:4 з колагеновмісною сировиною.

Кислотна обробка тривала протягом 5-ти годин при температурі 60-65 °С при постійному перемішуванні. По закінченні гідролізу, суміш відфільтровували для видалення решток сировини та доводили рН до 4,5-6,5 20%-розчином карбонату натрію.

Контроль ступеня гідролізу проводили за вмістом загального азоту за К'ельдалем. Загальний вміст азоту складає – 23,6±0,5 г/л. Вимірювання рН проводили на рН метрі-мілівольтметрі типу рН-673 М.

В умовах дослідної лабораторії підприємства з отриманого гідролізату була приготовлена полімерна композиція, яка може бути використана для передпосівної обробки насіння ріпаку або кукурудзи. Така обробка прискорює пророщення насіння, збільшує відсоток пророщеного насіння.

В реактор-автоклав на 1л з мішалкою заливали 945 г води і при постійному перемішуванні за температури 40 °С додавали, г: Карбоксикрину С – 25, гідролізату колагену – 25, гліцерину – 5. Після розчинення і гомогенізації в реактор завантажували 100 г насіння ріпаку, перемішували і відстоювали. Надлишок розчину декантували в окрему ємкість, а оброблене зерно висушували за температури 20-25 °С впродовж 2-3дб.

Плівкове покриття має гарну прилипаючу здатність до насіння, утворюючи рівномірну плівку, співвідношення карбоксиметильованого крохмалю до гідролізату колагену 1:1 сприяє затриманню вологи, а наявність додаткового джерела азоту збільшує швидкість пророщення насіння.

Даний акт не дає підстав для будь-яких грошових виплат і розрахунків.

Голова комісії:



Гайдай Т.В.

Члени комісії:



Чумаченко Т.В.

Дяченко А.Д.

здобувач М.К. Коляда  
проф. В.П. Плаван




«9» 10 2019 р.

## ДОДАТОК В

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у виданнях, які індексуються в науково-метричній базі SCOPUS:

1. M. Koliada, V. Plavan. Problems of efficient processing and use of collagen-containing materials / Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – Issue 1. – 43-49.
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.

Статті у фахових наукових виданнях із переліку МОН України:

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 протеїнового концентрату з колагенмістких 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. Раціональне використання вторинних продуктів тваринного походження відповідно до екологічного законодавства України та Європейського Союзу / Екологічні науки. – 2019. – №3 (26). – С. 25-30.

Патенти:

8. Спосіб отримання ферментативного гідролізату на основі білків риб: пат. 125954 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.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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 колагенмістких 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 4<sup>th</sup> International conference on advanced materials and systems (Bucharest, Romania, 23<sup>th</sup>-25<sup>th</sup> 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.
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 6<sup>th</sup> 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 9<sup>th</sup> 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). — К.: КНУТД, 2017. — Т. 2: Мехатронні системи і комп'ютерні технології. Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища. — С. 504-505.