

PAWEŁ STAROŃ, MARCIN BANACH,
ZYGMUNT KOWALSKI, ZBIGNIEW WZOREK*

UNIESZKODLIWIANIE WYBRANYCH ODPADÓW POUBOJOWYCH NA DRODZE HYDROLIZY

UTILIZATION OF SELECTED SLAUGHTERHOUSE WASTE BY HYDROLYSIS

Streszczenie

Tematem niniejszego artykułu jest przedstawienie metod unieszkodliwiania odpadów z przemysłu drobiarskiego, uwzględniając w szczególności odpadowe pióra. Pióra składają się głównie z białka (keratyny), które jest odporne na czynniki fizyczne i chemiczne. Opisano sposoby degradacji keratyny oraz scharakteryzowano proces otrzymania mączki z pierza.

Słowa kluczowe: białko, keratyna, przemysł drobiarski, pióra, mączka z pierza

Abstract

This paper presents the ways of utilization waste material from poultry industry, having regard in particular waste feather. Feathers primarily consist of protein (keratin) which is resistant to physical and chemical agents. The paper describes methods of degradation of keratin and characteristic process of receiving feather meal.

Keywords: protein, keratin, poultry industry, feather, feather meal

* Mgr inż. Paweł Staroń, dr inż. Marcin Banach, prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski, dr hab. inż. Zbigniew Wzorek, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

W przemyśle mięsnym w Polsce działa około 3500 firm, z czego 3200 to firmy mięsne, a pozostałe to firmy drobiarskie, co dowodzi o zróżnicowaniu tego przemysłu. Większość z tych firm to małe przedsiębiorstwa (ok. 3200). Przeważający udział w obrotach (ponad 70%) z tego przemysłu przypada na zakłady duże oraz średnie [1]. W tabeli 1 przedstawiono wielkości produkcji żywca rzeźnego.

Tabela 1

Produkcja ważniejszych produktów pochodzenia zwierzęcego [6]

Produkcja żywca rzeźnego w tys. ton:	Rok			
	2001–2005	2005	2006	2007
Bydło	577	599	690	704
Trzoda chlewna	2586	2540	2776	2776
Drób	1223	1452	1482	1594

Z danych zamieszczonych w tabeli wynika, że przy tak dużej produkcji powstają również znaczne ilości odpadów. Do tych odpadów zalicza się głównie: odpady mięsne, odpady mięsno-kostne, krew, szczerinę, włosie, pierze, mózgi, jelita, rogi, racice [2]. W zależności do jakiej kategorii zostaną przypisane poszczególne odpady wykorzystuje się inną metodę ich utylizacji. W przypadku odpadów szczególnego ryzyka spala się je w kontrolowanej temperaturze nie niższej niż 850°C i czasie minimum 2 s [3–5]. Odpady niskiego ryzyka również utylizuje się termicznie. Bardzo ważnym zabiegiem jest sterylizacja dostarczonego materiału.

Stosowane są dwie metody obróbki materiału: mokra i sucha. Różnica polega na umiejscowieniu etapu odtluszczania. Jeżeli w procesie występuje kolejno sterylizacja, suszenie i odtluszczenie to metoda nazywana jest metodą suchą, natomiast gdy suszenie występuje po odtluszczeniu wtedy metodę nazywamy mokrą. Produktami końcowymi procesu są: mączka kostna, pasze zwierzęce, tłuszcz oraz żelatyna.

Pasze produkowane są z półfabrykatów, które magazynuje się w oddzielnych komorach w postaci suchej. W celu przygotowania paszy, półfabrykaty miesza się w odpowiednich stonkach, poddaje granulacji przez zmieszanie z gorącą wodą i pakuje. Dla przykładu Rejonowe Przedsiębiorstwo Przetwórstwa Paszowego Bacutil w Bydgoszczy produkuje w ciągu roku 3600 ton mączek zwierzęcych i 2000 ton tłuszczów technicznych [2].

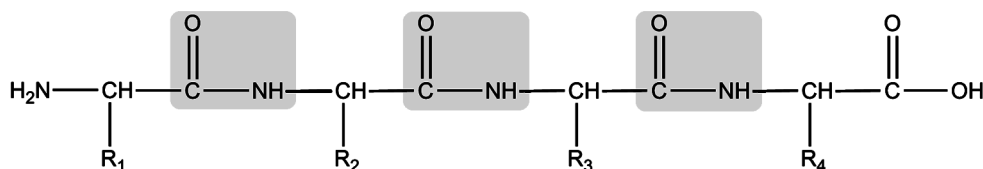
W pracy skupiono się na unieszkodliwianiu odpadów z branży uboju drobiu. W tego typu zakładach dokonuje się uboju młodego drobiu, tj. kur, kaczek, indyków i gęsi. Produktami ubocznymi uboju jest mączka drobiowa oraz wyroby z piór. Proces uboju prowadzony jest w systemie taśmowym o wydajności ok. 3000–12000 szt./h, (najczęściej 3000–6000 szt./h) [2]. Powstałe odpady, takie jak: treść żołądków i jelit, głowy, nogi, niejadalne wnętrzności oraz strzępy skóry kierowane są do kontenera zbiorczego lub bezpośrednio do zakładu przetwórczego, w którym przetwarzane są na mączkę drobiową. Krew zbierana jest w specjalnych rynkach, następnie przejściowo magazynowana, a w kolejnym etapie kierowana do dalszego przetwarzania. Pióra transportowane są do separatorów piór, stąd do zasobników zbiorczych lub kierowane są bezpośrednio do działu przetwórstwa [7].

2. Budowa oraz skład piór

Pióra ptasie podobnie jak włosie, szczecinę oraz rogowiznę zalicza się do surowców keratynowych. Surowce te są odporne na działanie czynników fizycznych i biologicznych. Ich właściwości odporowe wynikają z budowy histologicznej i rodzaju białka (keratyny), z jakiego są zbudowane.

Keratyna należy do białek fibrylarnych, które są nierozpuszczalne w wodzie. Cząsteczki białek fibrylarnych mają budowę nitkowatą. Posiadają one skłonność do zajmowania pozycji obok siebie i tworzenia włókien. Zdarza się tak, że włókna te w wielu miejscach są połączone wiązaniami wodorowymi. W skutek czego siły międzycząsteczkowe, które muszą być przewyższone przez rozpuszczalnik są bardzo duże, a z tego wynika brak rozpuszczalności tych białek w wodzie.

Białka są zbudowane z łańcuchów peptydowych, czyli reszt aminokwasowych połączonych wiązaniem peptydowym (rys. 1).



Rys. 1. Wiązania peptydowe w łańcuchu białka [8]

Fig. 1. Peptide bonds in the chain of the protein [8]

Białko jest tworzone wspólnie poprzez struktury pierwszo-, drugo-, trzecio- oraz czwartorzędowe.

Struktura pierwszorzędowa określa, w jaki sposób tworzą się łańcuchy z aminokwasów, czyli jak cząsteczki w białkach są ze sobą połączone za pomocą wiązań kowalencyjnych.

Struktura drugorzędowa mówi o przestrzeni, w jakiej są ułożone łańcuchy polipeptydowe, a także o fałdowaniu łańcucha aminokwasów, w wyniku którego powinna powstać jak największa ilość wiązań wodorowych między różnymi fragmentami tego łańcucha.

Struktura trzeciorzędowa dostarcza natomiast informacji o trójwymiarowym pofałdowaniu łańcucha polipeptydowego wywołanego wzajemnym wewnątrzcząsteczkowym oddziaływaniem łańcuchów bocznych.

Strukturę czwartorzędową cechuje występowanie niektórych białek w postaci agregatów kilku podjednostek o charakterze białkowym (jednakowych lub różnych).

W cząsteczkach keratyny występują skomplikowane i wielopoziomowe układy.

Keratyna zawdzięcza swą wytrzymałość mechaniczną oraz reaktywność chemiczną wiązaniu disiarczkowemu, które trwale łączy łańcuchy peptydowe. Jak wiadomo, białka są produktami kondensacji wielu aminokwasów. Ze względu na różne pochodzenie białka, jego skład aminokwasowy jest zróżnicowany, a mimo to, w keratynie pochodzącej z różnych gatunków, zauważa się wyraźne podobieństwo. Sposób łączenia aminokwasów jest charakterystyczny dla określonego białka.

Cechą charakterystyczną piór ptasich jest ich lekkość, wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na siły aerodynamiczne. Podstawową funkcją specyficzną budowy piór jest zabezpieczenie przed czynnikami zewnętrznymi. Dobre właściwości termiczne piór wynikają

z nagromadzonego powietrza pomiędzy filamentami. Średnia wilgotność piór waha się od 13 do 18%. Ich matryca składa się w 79% z keratyny. Większość aminokwasów stanowią aminokwasy hydrofobowe (60%), co zmniejsza powierzchnie kontaktu z otaczającą je wodą. Pod względem właściwości chemicznych, pióra ptasie zbudowane są z białek nierozpuszczalnych o dużej odporności na czynniki chemiczne oraz fizyczne, a także na działanie typowych enzymów proteolitycznych. Na właściwości keratyny oprócz jej struktury ma wpływ skład chemiczny oraz występowanie (lub brak) różnego typu oddziaływań, a także charakter wiązań międzycząsteczkowych i aktywnych grup tego białka. Tak więc jej reaktywność zależy od następujących właściwości: rozpuszczalność, reologia, adhezja do różnych substratów, podatność na wodę oraz właściwości mechaniczne. Do najważniejszych oddziaływań występujących w keratynie zalicza się tworzenie wiązań wodorowych z otaczającymi cząstkami wody.

3. Sposoby degradacji keratyny

Ze względu na dużą odporność keratyny na czynniki chemiczne, w celu jej degradacji stosuje się odpowiednie metody. Wykorzystują one podwyższoną temperaturę, działanie kwasów oraz zasad, a także enzymów.

3.1. Degradacja keratyny pod wpływem temperatury

Keratyna ulega degradacji pod wpływem temperatury do oligomerów, polipeptydów i aminokwasów. Ogrzewanie w temperaturze 130–140°C w środowisku wodnym prowadzi do przemian struktury keratyny. Rozkład aminokwasów następuje w temperaturze około 200°C. W strukturze włókien można zauważyć zmiany już w temperaturze 185°C i czasie ogrzewania 30 s. Najbardziej stabilna jest ona w punkcie izoelektrycznym przy pH = 4,9.

3.2. Degradacja pod wpływem kwasów

Włókna białkowe ulegają degradacji pod wpływem kwasów mineralnych. Na stopień degradacji wpływa temperatura, pH, czas reakcji oraz rodzaj stosowanych kwasów. Występuje tutaj degradacja wiązań peptydowych. Rozerwanie grup końcowych jest następstwem hydrolizy. Roztwór powstały podczas degradacji kwasowej keratyny składa się ze soli amoniowych oraz wolnych aminokwasów. W wyniku hydrolizy wiązań peptydowych dochodzi do obniżenia mas cząsteczkowych oraz uwolnienia grup końcowych aminokwasów białkowych.

3.3. Degradacja pod wpływem zasad

W wyniku działania zasad na keratynę następuje jej pęcznienie i degradacja. Keratyna jest bowiem mniej odporna na działanie zasad niż kwasów. Rozerwanie wiązań peptydowych i disiarczkowych powoduje wzrost rozpuszczalności keratyn w zasadach. Rozpuszczalność ta zależy od: stężenia zasady, temperatury procesu oraz czasu oddziaływania. Pod wpływem działania zasady następuje wzrost plastyczności i spadek wytrzymałości keratyny.

3.4. Degradacja enzymatyczna

Włókna białkowe ulegają uszkodzeniu w wyniku działania organizmów żywych (bakterie, pleśń, grzyby, algi oraz drożdże). Działanie mikroorganizmów na keratynę prowadzi do

jej całkowitej biodegradacji spowodowanej enzymatyczną hydrolizą i utlenieniem. Istnieją specjalne szczepy bakterii białkowych, które degradują keratynę do wolnych aminokwasów, co powoduje całkowity rozpad tego białka. Biodegradacja jest procesem wieloetapowym i skomplikowanym. Wymaga rozdrobnienia materiału i osłabienia jego spoiwości. Warunkiem koniecznym do wystąpienia procesu degradacji jest występowanie odpowiedniej flory bakteryjnej, dodatek odżywek mineralnych, określona temperatura i pH, jak również dostęp tlenu. Mikroorganizmy produkują enzymy, które przecinają główny łańcuch biopolimeru na mniejsze fragmenty. Degradacja keratyny w piórach przez mikroorganizmy jest wynikiem redukcji mostków disiarczkowych. Powoduje to zmniejszenie masy cząsteczkowej tego białka. Na szybkość degradacji białka i lepszą przyswajalność przez organizmy żywe może wpływać również ilość zaabsorbowanej wody oraz struktura biopolimeru (jak największa liniowość cząstek białka). W piórach występuje wiele biopolimerów, które ulegają hydrolizie enzymatycznej. Użycie odpowiedniego szczepu bakterii może doprowadzić nawet do 50% ich rozpadu. Również w glebie może następować rozkład piór (8% ich masy). Wysuszone i pozbawione zanieczyszczeń (takich jak: krew, naskórek) pióra, włosie oraz szczecina w znikomym stopniu ulegają procesom gnilnym. Spowodowane jest to obecnością w zewnętrznej warstwie keratyny, która opornie się rozkłada. Jednakże rozkład gnilny surowców keratynowych nie odbiega od rozkładu gnilnego pozostałych surowców rzeźnych, czyli wiąże się z wydzielaniem NH_3 oraz H_2S , ze zmianą barwy, utratą połysku i odporności mechanicznej [9].

Rozpad keratyny pod wpływem enzymów i mikroorganizmów prowadzony jest w temperaturze pokojowej, co jest korzystne z przemysłowego punktu widzenia, gdyż minimalizuje koszty energii potrzebnej do przeprowadzenia procesu.

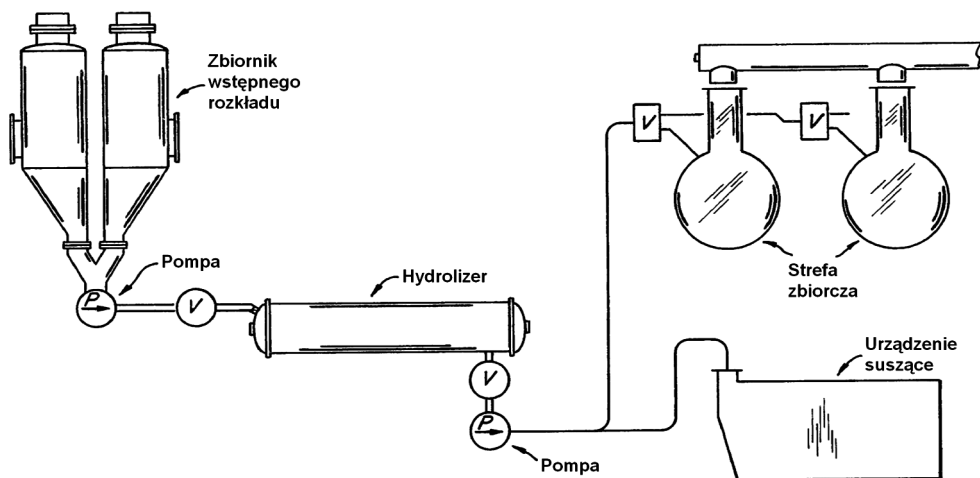
4. Metody przetwarzania odpadowych piór

W związku z dużą ilością generowanych odpadów z przemysłu drobiarskiego istnieje potrzeba ich przetworzenia lub unieszkodliwienia. Odpady z przemysłu drobiarskiego, takie jak pióra, przetwarzane są na mączkę z pierza, która jest stosowana jako dodatek do pasz oraz nawóz. Istnieje kilka metod przetwarzania odpadowych piór.

4.1. Przetwarzanie odpadowych piór na produkt o właściwościach odżywczych

Duża ilość powstającego pierza i potrzeba jego unieszkodliwienia zmusza do poszukiwania jak najlepszych sposobów przetwarzania tego rodzaju odpadów, m.in. na odżywczą karmę. Pióra poddaje się np. działaniu pary wodnej w czasie 1–1,5 godziny wraz z mieszaniem w celu przetworzenia ich w wysokoproteinowy produkt [10]. Alternatywą jest zastąpienie wody olejem [11]. Według tej metody pióra są gotowane w gorącym oleju w temperaturze odpowiedniej dla przebiegu dehydratacji materiału. Rysunek 2 przedstawia proces przetworzenia odpadowych piór na produkt o właściwościach odżywczych.

Pierwszy etap procesu zachodzi w zbiornikach podgrzewających. Materiał, którym zasilane są zbiorniki pochodzi z rzeźni i jest wilgotny (jeśli nie, to należy dodać do niego wody). Zbiorniki są zamykane, a następnie podgrzewane. Woda zawarta w pierzu zaczyna parować powodując wzrost ciśnienia. Tworzy się pulpa, która kierowana jest do zbiornika, gdzie ma miejsce hydroliza i roztwarzanie materiału. Ogrzewanie materiału przy niskim ciśnieniu (początek procesu) jest znaczącym czynnikiem wpływającym na otrzymanie końcowego



Rys. 2. Schemat procesu przetwarzania odpadowych piór [12]

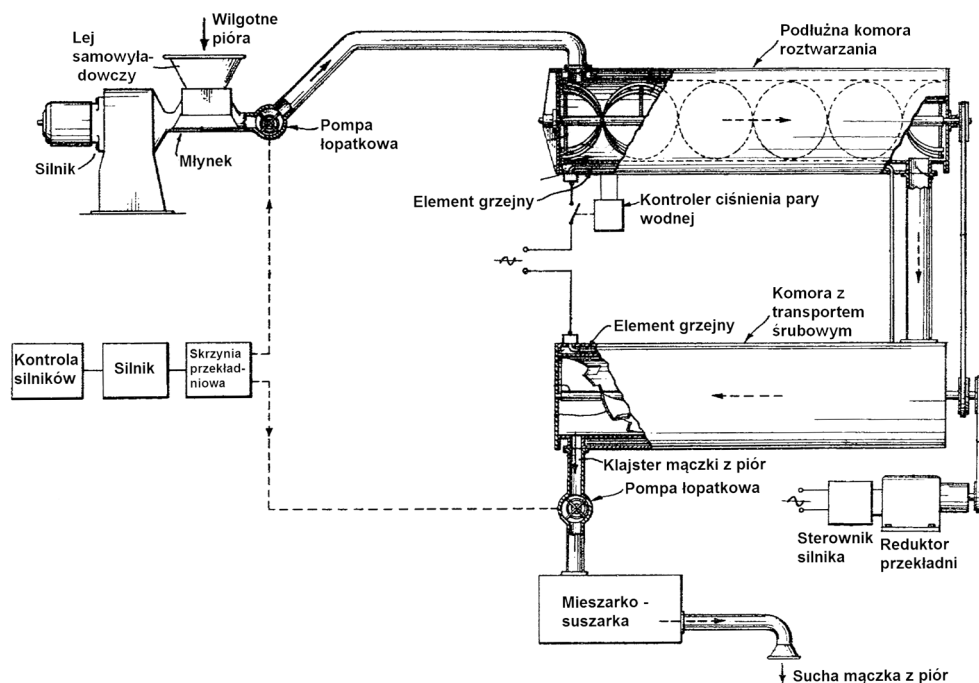
Fig. 2. Diagram of conversion of waste feathers [12]

produktu o wysokich wartościach odżywczych oraz polepszenia sprawności procesu. Przy odpowiednio niskim ciśnieniu i w określonym czasie materiał nie podlega znacznemu mieszaniu i nie przekształca się z piór w pulę, dzięki czemu łatwiej i szybciej ulega procesowi hydrolizy. Na tym etapie proteiny przekształcane są w formę przyswajalną. Jest to osiągnięte przez mieszanie pulpy. Dalsza część procesu polega na przepompowaniu masy do jednego z dwóch typów zbiorników: zbiornika suszenia (w którym otrzymuje się mączkę z piór) lub do zbiorników, gdzie może być mieszana z innymi produktami ubocznymi (krwią lub podrobami) i dalej przetwarzana [12].

4.2. Produkcja mączki z pierza

Rysunek 3 przedstawia rozwiązanie technologiczne procesu przetwarzania pierza na mączkę [13]. Proces obróbki piór rozpoczyna się ich mieleniem. Młyn ma za zadanie rozdrobnienie lub posiekanie mokrych piór, które następnie są transportowane do cylindrycznej komory roztwarzania. Ciepło wymagane do przeprowadzenia procesu dostarczane jest poprzez płaszcz grzewczy otaczający ściany komory. Medium grzewczym jest para wodna. Prędkość podawania piór przez rurę kontrolowana jest pracą silnika. Wlot rury umieszczony jest na górze poziomej komory, natomiast wylot znajduje się na jej drugim końcu po spodniej stronie. W pierwszej komorze znajduje się wał z śrubowymi taśmami. Zastosowanie takiego podajnika zmniejsza prawdopodobieństwo zatkania komory przez ubite pióra.

Wylot pierwszej komory prowadzi do komory drugiej znajdującej się na niższym poziomie. Podajnik w drugiej komorze posiada mieszadła, co zwiększa jego wydajność, ponieważ mamy do czynienia z bardziej rozdrobnionym materiałem przypominającym pastę, która wymaga zdrapywania ze ścian komory przez podajnik. Materiał podlega cyrkulacji na całej długości komory. Tego typu mieszanie daje pewność, że cały materiał w czasie przepływu przez komorę będzie odbierał w przybliżeniu taką samą ilość ciepła.



Rys. 3. Schemat produkcji mączki z pióra [13]

Fig. 3. Diagram of feather meal production [13]

Układ dwóch komór jest bezpieczniejszy od pojedynczej długiej komory. Umożliwia ponadto zastosowanie różnych przenośników śrubowych. Pierwszy przenośnik dopasowany jest do właściwości fizycznych wilgotnych piór, natomiast drugi musi odnosić się do materiału bardziej przetworzonego. Wylot z komory drugiej prowadzi do pompy łopatkowej, która również połączona jest z systemem kontrolującym prędkość przepływu. Na tym etapie materiał jest jednorodny i przypomina pastę (kłajster). Jest on dostarczany do mieszarko-suszarki, która usuwa wilgoć z materiału oraz ponownie go mieli w celu uzyskania odpowiedniej konsystencji mączki. Produktem końcowym jest sucha mączka z pióra.

Jeżeli pióra dostarczane do młynka są suche trzeba je zwilżyć. Wilgoć jest niezbędna w tym procesie, gdyż jest to związane z utrzymaniem odpowiedniego ciśnienia pary w obu komorach. Podczas przebywania materiału w komorach para nie tylko utrzymuje odpowiednie ciśnienie, ale również pełni funkcje smarną. Ma to znaczenie zwłaszcza w początkowym etapie, kiedy pióra są jeszcze ciałem stałym i ich przepływ wzdłuż komory jest utrudniony.

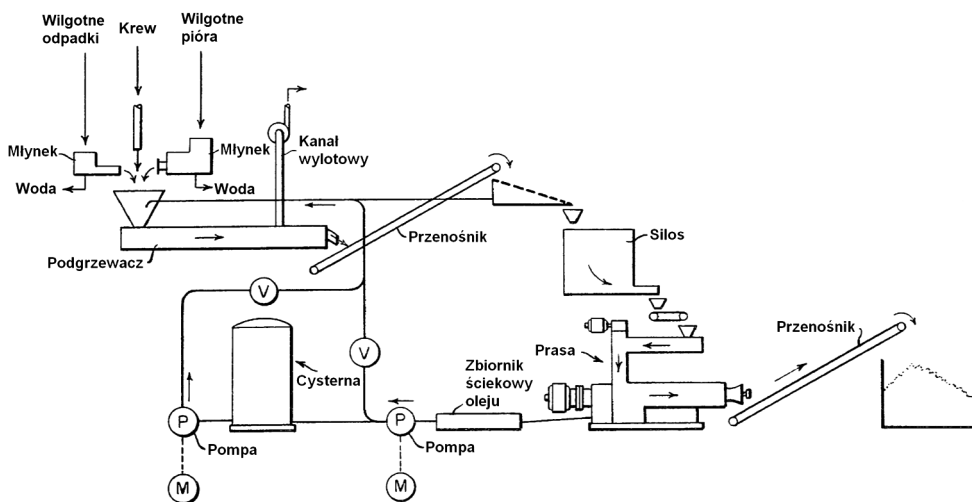
W przedstawionym systemie przetwarzania piór (rys. 3) zastosowane są dwie pompy łopatkowe, które tłoczą materiał z różną prędkością. Różnica prędkości jest wymagana ze względu na zmiany gęstości materiału na wejściu i na wyjściu z układu. Pompa druga działa z prędkością $2/3$ pompy pierwszej i jej dodatkową funkcją jest kontrola ciśnienia w komorze drugiej przez dobór odpowiedniej prędkości przepływu.

Wszystkie części systemu, od wlotu do pierwszego młynka aż po wylot z mieszarko-suszarki, są całkowicie zamknięte i uszczelnione, dlatego nie wydostają się na zewnątrz żadne niepożądane odory powstające w procesie [13].

4.3. Przetwarzanie odpadów rzeźnych oraz piór

Istotą założenia jest przekształcić odpady drobiowe (pióra i krew) w użyteczny, odżywczy produkt przy obniżonym ciśnieniu procesu oraz skróconym czasie jego trwania. W tym celu, w początkowym etapie procesu dodawany jest olej. Proces prowadzony jest pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze odpowiedniej do osiągnięcia pożądanej zawartości wilgoci w materiale. Odpady poddaje się jednocześnie gotowaniu i sterylizacji. Olej jest usuwany, a produkt pozostaje suchy oraz z określoną zawartością tłuszczu.

Rysunek 4 przedstawia proces przetwarzania odpadów rzeźnych (np. głowy, nóżki, wnętrzności), krwi oraz pierza. Wilgotne odpady oraz pióra dostarcza się z rzeźni do siekacza lub młynek. Operacja siekania odpadów jest wymagana przy wprowadzeniu oleju. Istotny jest tutaj fakt, że zmniejsza się dzięki temu ilość wody w materiale, co jest konieczne jeśli chcemy działać gorącym olejem. Odpady rzeźne, pióra oraz krew poddawane są gotowaniu w gorącym oleju. Temperatura oleju to około 150°C. Następnie przekształcane odpady dostarczane są do przesiewacza fluidalnego, gdzie usuwany jest nadmiar oleju, który następnie zawraca się do zbiornika z gorącym olejem. Odpady przekazywane są do zbiornika magazynowego, a następnie transportowane przenośnikiem magnetycznym w celu usunięcia ferromagnetycznych odpadów, które mogłyby się w nich znaleźć z obróbki w rzeźni. Odpady są składowane i sprasowywane, co powoduje dodatkowe usuwanie oleju. Jeżeli zawartość oleju wynosi powyżej 22% wag. materiał staje się trudny do obróbki. Dzięki mechanicznemu sprasowywaniu ilość oleju może być kontrolowana aż do 8% wag. Tłuszcze i oleje usuwane z odpadów są składowane w zbiorniku olejowym, stąd przepompowywane z powrotem do zbiornika z gorącym olejem. Po tym procesie otrzymuje się końcowy suchy produkt, który kierowany jest do magazynu [11].



Rys. 4. Schemat przetwarzania odpadów rzeźnych [11]

Fig. 4. Diagram of conversion of slaughter waste [11]

5. Wnioski

W ciągu minionych lat przemysł drobiarski uległ znacznemu rozwojowi. Zaobserwowano wzrost produkcji drobiu, co wiąże się również ze wzrostem ilości wytwarzanych odpadów. Jednym z głównych odpadów jest pierze. Pióra zbudowane są z keratyny, która jest białkiem odpornym na działanie czynników chemicznych oraz fizycznych. Przedstawione procesy przetwarzania odpadowych piór pozwalają na ich przekształcenie oraz późniejsze wykorzystanie w celach paszowych, a także jako nawozy.

Literatura

- [1] Krajowa Izba Lekarsko-Weterynaryjna www.vetpol.org.pl z dnia 20.04.2008.
- [2] Bartkiewicz B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, PWN, Warszawa 2007.
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 29 stycznia 2002 r. w sprawie rodzajów odpadów innych niż niebezpieczne oraz rodzajów instalacji i urządzeń, w których dopuszcza się ich termiczne przekształcenie, Dz. U. 02. 37. 339.
- [4] Dyrektywa Rady 96/23/WE z dnia 29 kwietnia 1996 r. w sprawie środków monitorowania niektórych substancji i ich pozostałości u żywych zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego.
- [5] Dyrektywa Rady 96/22/WE z dnia 29 kwietnia 1996 r. dotycząca zakazu stosowania w gospodarstwach hodowlanych niektórych związków o działaniu hormonalnym, tyreostatycznym i β -agonistycznym.
- [6] Mały rocznik statystyczny 2008.
- [7] Ruffer H., Rosenwinkel K.-H., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1998.
- [8] <http://www.chemtr.matcom>.
- [9] Pezacki W., *Zmiany poubojowe surowców rzeźnych*, WPLiS, Warszawa 1961.
- [10] U.S. Pat. No. 2,702,245 – *Conversion of feathers*.
- [11] U.S. Pat. No. 3,272,632 – *Process for converting offal and feathers*.
- [12] U.S. Pat. No. 4,269,865 – *Process for the production of a food product from feathers*.
- [13] CA 726659 – *Feather meal production system*.