

生物废弃物羽毛的资源化利用研究进展

陈常栋¹,付立新²

(1. 东北农业大学 生命学院,黑龙江 哈尔滨 150030;2. 黑龙江省农业科学院 玉米研究所,黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:为了充分有效地利用羽毛资源,综述了羽毛的组成与结构特点,分析了羽毛可应用的领域,总结了羽毛不同的水解方法以及各种方法最新的研究进展,探讨了羽毛的利用前景,以期为生产和科研活动提供指导。

关键词:羽毛;水解;应用

中图分类号:S879

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2012)01-0144-04

在现代农业中,大规模的家禽饲养取代了传统的散养模式,大型的养殖场在产出禽肉并产生经济效益的同时,也产出了大量的禽类羽毛。现在,绝大多数的养殖场都是将羽毛直接废弃扔掉,在浪费资源的同时对环境也构成了严重的破坏。事实上,羽毛中含有大量的角蛋白和其它营养物质。据测定,羽毛中角蛋白含量在 80% 以上^[1],并且含有丰富的赖氨酸、色氨酸、苏氨酸、蛋氨酸、组氨酸、脯氨酸、甘氨酸以及其它一些维生素、常量元素、微量元素^[2-4]。因此,羽毛废弃物经过适当处理具有非常广泛的用途,是可以有效利用的资源,具有非常广阔的应用前景。

1 羽毛角蛋白可应用的领域

角蛋白是外胚层细胞的结构蛋白,是一种不溶性的纤维状动物蛋白质,是禽类羽毛的主要构成物质。角蛋白中含有大量的二硫键、氢键、盐键并且折叠非常紧密,不溶于水,也难以被一般蛋白酶降解。但是含有丰富的蛋白质,据测定含量在 80% 以上^[1],同时赖氨酸、蛋氨酸、色氨酸、苏氨酸、组氨酸、甘氨酸、脯氨酸等动物必须的氨基酸^[5]以及常量元素、微量元素、维生素等其它生长因子的含量也非常丰富。经过适当处理,破坏角蛋白组织结构后具有非常广泛的用途。

1.1 用作肥料和动物饲料

角蛋白废弃物可产生复合氨基酸螯合剂,该试剂可以与畜禽生长所必须的微量金属离子反应生成具有环状结构的配位复合物,该配合物稳定常数适中,不受土壤 pH 及其它离子干扰,并且较易被动物体所吸收利用,使得微量元素的生物利用率得到较大提高。因此,以废弃羽毛为原料水解制取复合氨基酸螯合剂进而制取氨基酸微肥,可以在较大提高作物对微量元素吸收利用率的前提下大大地降低生产成本,是一种既经济实惠又环保的方法。羽毛在国际上被认为是一种有独特价值的优质蛋白饲料,美国、前苏联、欧洲等国已对其进行了 30 多年的研究,并取得了一定的进展。我国羽毛资源极其丰富,但一直没有得到合理的利用,一般被当作废料直接扔掉,既浪费资源又污染环境。如果通过一定的理化方法或者微生物降解、酶解等方法使其水解并用作饲料,则既可以为畜禽提供蛋白质含量丰富的饲料,又可以大大降低养殖业的成本,极大地促进养殖的发展。

1.2 用作医药和农药

角蛋白水解制得的复合氨基酸溶液经过处理可注入人体补充人体营养,也可以代替人体部分血浆发挥作用。另外,它对肝病的治疗也有一定的作用。另一方面,角蛋白水解得到的氨基酸及其衍生物、金属络合物还具有杀菌防病和刺激农作物生长的双重作用,可用来制取杀菌剂、杀虫剂、除草剂和植物生长促进剂,具有非常广阔的应用前景。

1.3 用作皮革填充剂和复鞣剂

羽毛经过碱降解后可得到一定分子量的蛋白

收稿日期:2011-10-25

第一作者简介:陈常栋(1987-),男,山东省日照市人,在读硕士,从事生物物理研究工作。E-mail: chenchangdong321@163.com。

通讯作者:付立新(1969-),男,吉林省九台市人,硕士,副研究员,从事农产品辐照加工研究与应用。E-mail: flx0802@163.com。

混合物,具有改善皮革丰满性、弹性和染色性等特点,可用作鞋面革和服装革的填充材料。与乙烯基类单体接枝后发生改性,改性后的产物有非常高的选择填充性,可以被用作铬革的复鞣剂同时又不影响铬革的染色。

1.4 用作食用浓缩调味料

谷氨酸、天冬氨酸等鲜味氨基酸在羽毛中的含量均非常丰富,羽毛经过一定的方法水解后可用于生产营养丰富、味道鲜美的食用浓缩调味料。

1.5 薄膜和包装材料

羽毛深加工后能制成可食用的薄膜和包装材料,具有坚固、柔韧和无异味的特点,深受人们喜爱。

1.6 化妆品和洗涤剂

棕榈酰缩氨酸是制备口红、湿润剂和皮肤清洁剂等化妆品的必备材料,羽毛经过一定方法水解后可得到较纯净的棕榈酰缩氨酸,经过进一步的加工后可制得各种化妆品和洗涤剂。

1.7 水土保持

羽毛经过一定方法处理后可以与过氧乙酸进行反应发生亲水性改性,得到改性水解羽毛蛋白溶液,该溶液与丙烯酰胺等乙烯基单体的水溶液混后合可以在氧化还原剂作用下发生交联、接枝共聚等反应制得吸水性凝胶,具有非常强的吸水性^[6],对水土保持具有非常大的作用。

2 羽毛的水解方法

角蛋白主要是由右旋 α -螺旋多肽组成,每3条右旋 α -螺旋多肽形成一个原纤维,毛的纤维由多条肽链沿蛋白质的纤维轴平行排列而成,肽链之间由氢键和二硫键交联,聚集成不溶性的蛋白质。因此,虽然羽毛中含有大量的蛋白质、常量元素、微量元素等物质,但却不能被直接利用,必须通过一定的方法使其水解才能被人们所利用。

2.1 化学水解

化学水解方法包括酸水解和碱水解,是应用较早的水解方法,早在20世纪60年代就有研究和报道,在饲料加工和氨基酸生产中有着非常广泛的应用。它是利用酸碱可以破坏角蛋白中氢键、二硫键以及空间结构的性质,采用将一定量的羽毛和一定浓度与体积的酸或碱混匀后加热水

解、中和干燥的方法,将角蛋白水解为动物体可以利用的蛋白质、氨基酸等物质。在酸水解中,由于盐酸具有易挥发、腐蚀设备、污染环境的特点,并且水解后用活性炭吸附脱色时活性炭会吸收大量的氨基酸,大大减小氨基酸转化率,故一般不采用盐酸水解;而硫酸挥发性小,水解后用氢氧化钙中和脱色,不会对氨基酸产生吸附作用,氨基酸损失较少,所以一般采用硫酸作为水解剂水解羽毛。

望丕县^[7]用低浓度盐酸水解羽毛粉产生的蛋白质和氨基酸在相同水平条件下可完全替代肉鸡及仔猪日粮中的鱼粉,大大降低了养殖成本。庞会忠^[8]用1.5%~2.0%的过氧乙酸在90~100℃下水解羽毛6~8 h,羽毛降解率达到87%,氨基酸胃蛋白酶消化率达85.6%。碱解法主要是用氢氧化钠水解羽毛,得到蛋白质、氨基酸等水解产物。Wolliams^[9]分别在200 kPa和300 kPa压力下以0.25%~1.00%的NaOH处理羽毛,所得到的水解产品均能维持蛋鸡的正常生长。张宽朝等^[10]研究发现以0.6% NaOH碱解处理,按照40:1的液固比碱解0.5 h可获得较多游离氨基酸,最高含量可达0.678 9 mg·mL⁻¹。姚清华等^[11]利用2%的NaOH溶液在水温90℃,液固比2:100,碱浓度1.8%的条件下处理334 min,制得的羽毛肽粉中2 kDa以下寡肽含量达87.74%,产品外观类似鱼粉,氨基酸营养均衡,具有非常大的饲用价值。不过由于NaOH易引起氨基酸构型变化,使部分氨基酸由L型转化为D型,不能被动物吸收利用,所以在生产上受到一定的限制。

酸碱水解所需设备较多,并且在生产中易被腐蚀,环境污染严重,对动物适口性有一定影响,在早期有较广泛应用,现在在生产中已经较少使用。

2.2 高温高压降解

高温高压水解法由于成本较低,是目前我国采用较多的生产角蛋白饲料的方法。按照主要设备及供热方式的不同可分为蒸汽高温高压水解法和导热油高温高压水解法两种。其主要作用原理都是通过在高压条件下加热使Cys水解,使角蛋白的二硫键断裂,进而破坏角蛋白的稳定结构,从而使角蛋白对酶的敏感性大大提高易于被畜禽消化利用。

高温高压水解羽毛产品的质量主要取决于时间、温度、压力等工艺参数。Papadopoulos^[12]在275~415 kPa条件下水解30~60 min加工出的产品酥脆,适口性非常好,营养价值也较高。许梓荣^[13]在316 kPa 90 min处理羽毛,消化率可达91.94%,消化效果非常好。沉银树^[14]设置蒸汽压力(300、400和500 kPa)和蒸汽时间(30、60和90 min)正交9个处理组,并测定这些羽毛粉产品的胃蛋白酶消化率(PDP)、氨基酸有效利用率(TAAD)、蛋白质可溶性(PS)、氨基酸含量及容重等指标,结果显示,400 kPa下水解30 min得到最佳水解率。Latshaw等^[15]和刘汉林^[16]根据羽毛粉的TAAD以及其它一些理化指标分析羽毛水解效果,结果显示在310 kPa条件下水解74 min和700 kPa条件下水解30 min取得最佳水解率。由上述试验结果可以看出,试验没有得出一致的加工时间和加工压力组合,这可能是受加工设备等的影 响。因此,在用高温高压法加工羽毛粉时,不宜直接引用某些生产厂家或实验室的加工参数,应该根据自己所用的加工设备和羽毛质量通过自身试验得出最佳时间和压力组合。

2.3 微波水解

微波水解是近几年新兴起的水解方法,在促进化学反应进程方面具有独特优势,现在越来越受到人们的关注和青睐。梁柏林^[17]通过采用正交试验法水解羽毛研究微波水解法制备复合氨基酸和复合氨基酸亚铁的生产条件,确定在固液比1:5、硫酸浓度3 mol·L⁻¹、微波功率500 W的条件下水解3 h,可达最佳水解效果,氨基酸转化率可达64%。与传统水解方法相比,微波法具有水解时间短的独特优势;不过微波法能耗较大,能量利用率较低。由于微波技术是近几年新兴起的新型技术,故在促进羽毛等蛋白质水解方面的研究还较少,不过由于引入微波技术能明显提高生产效率,相信不久会有更多这方面的研究。

2.4 微生物降解和酶解

某些细菌、真菌、放线菌对羽毛有降解作用,经过适当的人工诱变并控制反应条件的条件下可对羽毛进行降解。美国北卡罗来纳州大学家禽科学系生物技术实验室的John Scih^[18]从家禽消化道分离出的*Bacillus licheniformis*细菌按

每500 g羽毛2 L细菌的比例加入PWD-1培养液50℃培养3~5 d后产品中胱氨酸含量达6.16%,蛋氨酸为0.67%,羽毛氨基酸的消化率由30%提高到66%,粉碎羽毛消化率由77%提高到90%。张昕^[19]采用紫外线和亚硝酸钠复合诱变枯草芽孢杆菌得到诱变菌株FUN30.2,在羽毛粉5.5%、青贮玉米秸秆粉0.8%、K⁺浓度0.018 mol·L⁻¹、Mg²⁺浓度0.065 mol·L⁻¹、Ca²⁺浓度0.072 mol·L⁻¹、Fe²⁺浓度0.010 mol·L⁻¹、Na⁺浓度0.088 mol·L⁻¹条件下接种6% 170 r·min⁻¹ 33℃摇床培养72 h羽毛降解率达到69.61%,发酵液中氨基酸含量达到22.66 mg·mL⁻¹。聂康康等^[20]用从自然界中分离得到的短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus*)发酵羽毛48 h羽毛粉降解率达到85.76%,取得了较大进展。

酶解法是利用特异性角蛋白酶对羽毛进行降解,得到降解产物的方法。栗晓霞等^[21]在蛋鸡日粮中添加5%酶解羽毛粉饲喂蛋鸡与用普通饲料饲喂的蛋鸡相比日产蛋率、平均蛋重均无明显差别($P>0.05$),表明在蛋鸡日粮中用羽毛代替部分植物蛋白质饲料原料是经济可行的。利用酶对羽毛进行降解既要考虑促进生产蛋白酶的酶菌的生长条件,又要考虑能使角蛋白酶具有较高的催化活性。崔艳红等^[22]在不同条件下用不同酶对羽毛进行水解,结果发现木瓜蛋白酶在60℃ pH 5.6采用柠檬酸-柠檬酸钠作缓冲液,羽毛粉:酶干粉=100:2时具有较好的水解效果,水解液中氨基氮含量可达24.932 mg·L⁻¹,酶化效果为107.8%。由于酶解羽毛时反应温度较低,最高温度不会超过125℃,所以氨基酸基本不会被破坏,经检测产物中8种必需氨基酸含量均高于普通高温高压水解羽毛,与其它水解方法相比具有非常大的优势。不过由于酶解法成本较高,暂时还只是停留在实验室阶段,在生产中还没有被广泛应用。相信随着发酵工程的不断发展和酶工程的不断完善,生产成本将会大大降低,到时酶解法将会得到比较广泛的应用,具有非常广阔的应用前景。

3 结论

我国近几十年养殖业得到了迅速的发展,众多的家禽养殖产生了大量的羽毛等角蛋白废物,

每年产量可达 70 多万 t。在以前只是当作废料直接扔掉,既浪费资源又污染环境。从 20 世纪 80 年代开始认识到羽毛的经济价值逐步重视羽毛的资源化利用,但大多数情况下也只是简单处理制成羽毛粉用作饲料,利用率非常低;或者出口,换汇率也非常低。如果经过深加工则可以广泛应用于土壤肥料、动物饲料、皮革工业、医药、化妆品、调味剂、水土保持剂、制备氨基酸等方面,具有非常广阔的用途,能够取得非常大的经济效益。

传统的化学水解、高温高压水解和新兴的微生物降解、酶解、微波水解都还具有很大的研究空间和利用价值,能够为羽毛的充分利用提供良好的条件,相信羽毛将不再是生物废弃物,而是能提供经济价值的重要资源。

参考文献:

- [1] Fisher M L. Feather growth and feather eom position of broilerehiekens[J]. Canadian Journal of Animal Science, 1981,61:769-773.
- [2] 海涛. 复合氨基酸螯合铁与无机铁结合使用对断奶仔猪生产性能和血液理化指标的影响[D]. 雅安:四川农业大学,2005.
- [3] 周海涛. 复合氨基酸锌对蛋鸡生产性能和蛋白质影响的研究[D]. 雅安:四川农业大学,2004.
- [4] 赵军. 复合氨基酸螯合铁铜锰锌在肉鸡生产中的应用研究[D]. 雅安:四川农业大学,2003.
- [5] 王伯琪,许梓荣,汪金根,等. 高压处理羽毛粉适宜时间的探讨[J]. 饲料研究,1992(2):2-4.
- [6] 崔英德,尹国强,廖列文,等. 一种利用羽毛粉制备土壤的保水剂及其制备方法[P]. 中国发明专利,CN1670126.
- [7] 望丕县,朱月英,汪康民,等. 用鸡评定羽毛杆水解蛋白营养价值[J]. 华中农业大学学报,1990,9(3):290-295.
- [8] 庞会忠. 过氧乙酸分解羽毛角蛋白效果的研究[J]. 中国饲料,1998(6):27-28.
- [9] Williams C M. Evaluation of a bacterial feather fermentation Product,feather-lysate, as a feed Protein[J]. Poultry Science,1991,70:85-94.
- [10] 张宽朝,陈玮,孙锋. 碱解-酶解复合处理提取羽毛蛋白条件的研究[J]. 中国家禽,2008,30(5):51-52.
- [11] 姚清华,罗钦,宋永康,等. 饲用羽毛肽粉的制备[J]. 中国饲料,2010(12):37-39.
- [12] Papadopoulos M C. The effect of varying autoclaving conditions and added sodium hydroxide on amino acid content and nitrogen characteristics of feather meal[J]. J. Sci. Food Agri., 1985,36:1219-1226.
- [13] 许梓荣. 高温高压分解羽毛的最适处理时间[J]. 浙江农业大学学报,1991,17(3):290-294.
- [14] 沉银书. 不同加工参数对羽毛理化指标的影响[J]. 粮食鱼饲料工业,1998(7):18-21.
- [15] Latshaw J D. Processing of feather meal to maximize its nutritional value for poultry[J]. Animal Feed Science and Technology,1994,47:179-188.
- [16] 刘汉林,何霆,莫捷华,等. 不同加工条件对羽毛粉利用率的研究[J]. 中国饲料,1994(5):21-23.
- [17] 梁柏林,周民杰. 微波水解制备复合氨基酸的研究[J]. 饲料工业,2006,27(16):52-53.
- [18] 何天培,王玉江. 羽毛粉生产加工技术[J]. 国外畜牧科技,1993(4):32-34.
- [19] 张昕. 枯草芽孢杆菌诱变株发酵羽毛工艺条件的研究[J]. 中国饲料,2010(3):26-29.
- [20] 聂康康,姚大伟,杨德吉,等. 一株高效羽毛降解菌株的分离与鉴定[J]. 氨基酸和生物资源,2010,32(1):18-20.
- [21] 栗晓霞,高建新. 酶解羽毛粉对蛋鸡生产性能的影响[J]. 畜禽养殖,2007(2):32-33.
- [22] 崔艳红,李培庆,韩庆功,等. 羽毛粉酶法水解工艺条件优化的研究[J]. 贵州农业科学,2007,35(3):25-27.

Research Progress on the Use of the Living Waste Feather

CHEN Chang-dong¹, FU Li-xin²

(1. Life Science College of Northeast Agricultural University, Harbin, Heilongjiang 150030;
2. Maize Research Institution of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract: Aiming to use feather effectively, the composition and structure characteristics of feather were summarized, application field of feather was analyzed, the different hydrolysis methods of feather and its newest research progress were summarized, the application prospect of feather was discussed to provide guidance for production and scientific research activities.

Key words: feather; hydrolysis; application