



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134857

(51) Int. Cl.² **A 23 J 1/16, C 11 B 13/00
C 02 C 5/10**

(21) Patentsøknad nr. **3483/73**

(22) Inngitt **05.09.73**

(23) Løpedag **05.09.73**

(41) Alment tilgjengelig fra **06.03.75**

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt **20.09.76**

(30) Prioritet begjært **Ingen.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **Frengangsmåte til utvinning av fettstoffer,
oljer og proteiner fra spillvann.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **KYOWA HAKKO KOGYO CO., LTD.,
Ohtemachi Building,
Ohtemachi, Chiyoda-ku,
Tokyo,
Japan.**

(72) Oppfinner **TAKAAI SATO, Soka-shi, Saitama-ken,
KENGO ISHIDA, Zama-shi, Kanagawa-ken,
Japan.**

(74) Fullmektig **Bryns Patentkontor A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **Norsk patent nr. 26635 (23a-4)**

134857

1

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til utvinning av fettstoffer, oljer og proteiner fra spillvann som stammer fra forarbeiding av fiskeriprodukter og husdyr.

Når fiskeriprodukter og husdyr forarbeides, produseres spillvann som inneholder en høy mengde vannoppløselige proteiner og andre næringsmidler. Dette spillvann er hittil vanligvis blitt uttømt i vannet, slik som elver og hav. Ved innførelsen av streng lovgivning mot vannforurensning er imidlertid den direkte uttømming av spillvann ikke lenger mulig. Som en følge av dette kreves det nå effektive fremgangsmåter til behandling av slikt spillvann.

134857

Ved behandling av fiskeriprodukter og husdyr gjennombløtes produktene normalt i vann for å fjerne blod, fettstoffer og fremmede masser fra det oppskårne kjøtt. Således oppløses vann-oppløselige proteiner deri og forårsaker en forøkelse av spillvannets biologiske oksygenforbruk (BOD). Det forøkte BOD er en hovedfaktor ved vannforurensning og derfor må proteinene fraskilles og utvinnes.

Det er kjent en fremgangsmåte til utvinning av proteiner fra slikt spillvann, og denne består i tilsetning av polyakrylater til spillvannet for dannelselse av et koagel av proteinene etter innstilling av spillvannets pH-verdi, hvorefter det dannes et skum ved hjelp av mikrofine luftbobler frembragt ved å innføre vann inneholdende luft oppløst under trykk i spillvannet (japansk utlegningsskrift nr. 20739/71). Det er imidlertid ved denne fremgangsmåte meget vanskelig å avvanne og tørke protein-koagelet i skummet og det er også vanskelig å utskille og gjenvinne de deri inneholdte fettstoffer og oljer. Som en følge av dette er det behov for en mer effektiv fremgangsmåte som kan anvendes i industriell målestokk.

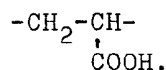
Det har nå ifølge oppfinnelsen vist seg at proteinene i skummet som f.eks. er dannet ved tilsetning av polyakrylater til spillvannet, kan solubiliseres enten ved innstilling av skummets pH-verdi til alkalitet og etterfølgende behandling med protease, eller ved å utsette skummet for varme-forbehandling for å denaturere skummet og deretter behandle det denaturerte skum med protease. På denne måte utskilles de i det behandlede skum inneholdte fettstoffer og oljer lett. Videre har det vist seg at den resterende proteinoppløsning kan forarbeides til en pasta ved konsentrering og at den således oppnådde pasta er forbedret med hensyn til sin bevaringsevne.

Foreliggende fremgangsmåte er således kjennetegnet ved de trekk som fremgår fra krav 1.

Spillvannskummet inneholder vanligvis 80-85% vann, 10-12% protein og 4-5% fettstoffer og oljer. Vanligvis har skummet tilbøyelighet til å bli denaturert på grunn av det store vanninnhold og videre er det vanskelig å fjerne de deri inneholdte fettstoffer og oljer ved konvensjonelle metoder. Således har behandlingen av skummet vært et problem. Under disse omstendigheter betyr fore-

liggende fremgangsmåte, ifølge hvilken proteiner lett kan solubiliseres, og fettstoffer og oljer samtidig kan utskilles, et betydelig teknisk fremskritt innen spillvannbehandlingens teknikk.

Ved foreliggende fremgangsmåte tilsettes polyakrylat til et spillvann inneholdende vannoppløselige proteiner, fettstoffer og oljer, i en konsentrasjon på 10-320 ppm, beregnet på spillvannets vekt. Det polyakrylat som anvendes ved fremgangsmåten er et salt av en polyakrylsyre med den gjentatte struktur:



Fortrinnsvis anvendes natriumpolyakrylat, men andre polyakrylater slik som kaliumpolyakrylat og ammoniumpolyakrylat kan også benyttes. Deretter dannes et skum under anvendelse av påført trykk ifølge kjente metoder slik som mikrofin lufting, og det resulterende skum fraskilles. Skummet denatureres deretter ved hjelp av en forbehandling og blandes med protease for å utføre enzymatisk nedbrytning. De følgende to metoder kan benyttes til forbehandlingen uavhengig av det benyttede apparat:

- 1) Skummets pH-verdi innstilles til alkalinitet ved tilsetning av et alkali slik som natriumhydroksyd.
- 2) Skummet oppvarmes til en temperatur på 90°C og avkjøles deretter umiddelbart til romtemperatur.

Til det forbehandlede skum tilsettes fra ca. 0,1 til ca. 0,5% protease, beregnet på skummets tørrvekt, og den enzymatiske nedbrytning får anledning til å foregå i flere timer under omrøring av skummet og oppvarming, fortrinnsvis til 30-35°C. Som et resultat av dette nedbrytes peptidbindingene i proteiner, som utgjør skummet, ved enzymatisk nedbrytning og proteinene solubiliseres. Samtidig bringes fettstoffene og oljene til lettere å kunne skilles ut fra væsken.

Som enzym for anvendelse ved foreliggende fremgangsmåte foretrekkes endopeptidase som har en sterk evne til å solubilisere proteiner. Eksopeptidase kan også være til stede. Alkaliske og nøytrale proteaser av mikrobiell, animalsk og vegetabilsk opprinnelse kan anvendes og også et rått enzympreparat eller en enzymholdig dyrkningsvæske kan anvendes for oppfinnelsens formål.

134857

4

Slike enzymer er kommersielt tilgjengelig på markedet. Som eksempler kan angis "Tasinase B-12-100" (alkalisk protease), "Alcalase" (alkalisk protease), "Milezyme" (alkalisk protease), "Tasinase N" (nøytral protease) og "Biopraxe SF" (nøytral protease). Nedbrytningstemperaturen varierer avhengig av det benyttede enzym og det må således velges en optimal temperatur for det bestemte enzym.

Det skum som er blitt underkastet enzymatisk nedbrytning underkastes en sentrifugering for å utskille og gjenvinne fettstoffene og oljene.

Som angitt ovenfor kan denatureringsforbehandlingen av skummet utføres enten ved å innstille pH-verdien til alkalinitet eller ved å oppvarme skummet. I denne forbindelse har man bestemt innflytelsen av varme og pH ved foreliggende fremgangsmåte som angitt i nedenstående tabell:

Tabell 1

Utskillelsesgrad av fettstoffer og oljer i avhengighet
av pH og temperatur -----

pH	Romtemperatur	50	70	90
3	-	-	-	+
5	-	-	-	+
7	+	+	+	+
8	+	+	+	+
9	+	+	+	+
10	+	+	+	+
11	+	+	+	+

+: Utskillelse av fettstoffer og oljer er god.

+: Utskillelse av fettstoffer og oljer er forholdsvis god.

-: Utskillelse av fettstoffer og oljer er vanskelig.

Av de i tabellen angitte resultater fremgår det at man for å utskille og gjenvinne fettstoffene og oljene fra skummet enten må innstille dets pH til en alkalisk verdi eller oppvarme det til omkring 90°C. Hvis man velger å innstille pH-

verdien til alkalinitet, vil det sees at skummets pH-verdi må heves til 8,0-11,0. Av økonomiske grunner foretrekkes selvfølgelig vanligvis den minimale pH-verdi på 8,0.

Den rest som oppnås ved utskillelse av fettstoffene og oljene, kan etter innstilling til en ønsket pH-verdi konsentreres under forminsket trykk eller ved atmosfæretrykk til en pasta inneholdende vann i en mengde på fra omkring 30 til omkring 15%. Den resulterende pasta kan bevares ved romtemperatur i flere måneder uten noen forrâtnelse. I motsetning til dette har skum som ikke er blitt underkastet den enzymatiske behandling ifølge oppfinnelsen, ingen flyteevene og kan ikke konsentreres under forminsket trykk ved hjelp av kjente metoder.

Den således oppnådde pasta eller blandingen derav med kli kan benyttes kommersielt som dyrefor. På den annen side kan pastaen underkastes ytterligere enzymatisk eller syrenedbrytning for dannelselse av aminosyrer og deretter benyttes som et krydder.

Ved foreliggende fremgangsmåte kan fettstoffer og oljer fra-skilles og gjenvinnes ved å utsette skummet for proteasebehandling, og resten kan forbedres med hensyn til bevaringsevne og anvendelighet ved konsentrering. Således tilveiebringes ifølge oppfinnelsen en effektiv fremgangsmåte for behandling av spillvann.

Foreliggende fremgangsmåte belyses nærmere ved de følgende utførelseseksempler.

Eksempel 1

I dette eksempel ble 2.000 kg av et spillvann fra utglødning av oppskåret kjøtt av gråsei i vann, innstilt til en pH-verdi på 5,5 med HCl og det ble tilsatt 500 g natriumpolyakrylat. Det ble derved dannet et skumlag ved innføring av trykkvann i spillvannet hvorved det ble oppnådd 72,5 kg av et skum inneholdende 83% vann.

Skummet ble innstilt til en pH-verdi på 8,5 med natriumhydrok-syd og det ble tilsatt 55 g "Tasinase B-12-100", som er en protease med en aktivitet på 100 proteolytiske enheter/mg. Enzymatisk nedbrytning ble foretatt ved 50°C i 3 timer under omrøring. Den resulterende oppløsning ble sterilisert ved oppvarming til 85°C i 20 minutter og deretter underkastet sentrifugering med en sentri-fuge av Scharples-typen. Som et resultat av dette fikk man utskilt

134857

2,1 kg fettstoffer og oljer fra de fine partikler og den oppløselige fraksjon. Den sistnevnte fraksjon ble konsentrert under forminsket trykk hvorved det ble oppnådd 14 kg av en pasta med et totalt faststoffinnhold på 70%.

Eksempel 2

I dette eksempel ble 2.000 kg av et spillvann fra utglødning av hvalkjøtt i vann, forbehandlet på samme måte som i eksempel 1, hvorved det ble oppnådd 35 kg av et skum inneholdende 82% vann.

Skummet ble blandet med 25 g "Tasinase B-12-100" og underkastet enzymatisk nedbrytning ved 47°C i 3 timer under omrøring. Proteinene ble omdannet til fine partikler, solubilisert og deretter gjort flytende ved den enzymatiske nedbrytning. Deretter ble den resulterende oppløsning oppvarmet til 85°C i 20 minutter og underkastet sentrifugering med en sentrifuge av Scharples-typen, hvorved det ble oppnådd 1 kg fettstoffer og oljer. Den resterende vandige oppløsning ble konsentrert under forminsket trykk og det ble derved oppnådd 7 kg av en proteinrik pasta inneholdende vann i en mengde på 30%. Pastaen ble ytterligere underkastet nedbrytning med saltsyre, nøytralisering, filtrering og pulverisering og det ble derved oppnådd et pulverformig krydder.

Eksempel 3

I dette eksempel ble 2.000 kg av et spillvann fra utglødning av fårekjøtt behandlet på samme måte som i eksempel 1, hvorved det ble oppnådd 29 kg av et skum inneholdende 79% vann. Skummets temperatur ble hevet til 90°C og skummet ble holdt ved denne temperatur i 5 minutter og deretter avkjølt til romtemperatur. Det ble tilsatt 20 g "Tasinase B-12-100" og den enzymatiske nedbrytning ble utført ved 45°C i 3 timer. Den resulterende oppløsning ble oppvarmet til 85°C i 20 minutter og deretter underkastet sentrifugering med en sentrifuge av Scharples-typen, hvorved det ble oppnådd 1,2 kg fettstoffer og oljer. Den resulterende vandige oppløsning ble konsentrert og dette ga 6,5 kg av en pasta inneholdende 25% vann.

Eksempel 4

I dette eksempel ble 2.000 kg av et spillvann fra utglødning av oppskåret kjøtt av gråsei i vann, forbehandlet på samme måte som i eksempel 1 med unntagelse av at det ble benyttet 50 g kalium-

polyakrylat i stedet for 500 g natriumpolyakrylat og dette ga 80 kg av et skum inneholdende 85 % vann.

Skummet ble oppvarmet til 90°C ved å lede damp gjennom og skummet fikk deretter anledning til å stå til temperaturen var sunket til 55°C. Deretter tilsatte man 100 g "Biopraxe SF" som er en protease med en aktivitet på 50 proteolytiske enheter /mg, og det ble foretatt enzymatisk nedbrytning ved 55°C i 3 timer under omrøring. Den resulterende oppløsning ble sterilisert ved oppvarming til 85°C i 20 min. og deretter underkastet sentrifugering med en sentrifuge av skivetypen og det ble derved utskilt 3,2 kg fettstoffer og oljer fra de fine partikler av den oppløselige fraksjon. Den sistnevnte fraksjon ble konsentrert under forminsket trykk og dette ga 15 kg av en pasta inneholdende 40 % vann.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til utvinning av fettstoffer, oljer og proteiner fra spillvann som stammer fra forarbeiding av fiskeriprodukter og husdyr, hvorved det tilsettes polyakrylat til spillvannet og spillvannet utsettes for mikrofin lufting for dannelselse av et skum, k a r a k t e r i s e r t v e d at skummet denatureres ved oppvarming til 85-90°C og innstilling av pH-verdien til mellom 8,0 og 11,0, og det denaturerte skum underkastes enzymatisk nedbrytning ved tilsetning av en protease, fettstoffene og oljene utskilles fra skummet ved sentrifugering og resten fra utskillelsestrinnet konsentreres til en proteinrik pasta inneholdende fra omkring 15 til omkring 30 % vann.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at skummet tilsettes 0,1-0,5 % protease beregnet på skummets tørrvekt.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det enzymatiske nedbrytningstrinn utføres ved en temperatur på fra omkring 30 til omkring 35°C.