

УДК 65.13:69.51:69.51.39

ББК 65.35

Л-634

Лисовой Вячеслав Витальевич, кандидат технических наук, ученый секретарь ГНУ Краснодарский НИИ хранения и переработки сельскохозяйственной продукции, т.: (8918)2612161 slavafish@rambler.ru.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ В МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВОДНЫХ БИОРЕСУРСОВ

(рецензирована)

*Объекты исследования: отходы переработки водных биоресурсов – головы толстолобика белого (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.), нестрого (*Arystichthys nobilis* Ricn.), гибридного (*Aristichthys vinogradovy*) и амура белого (*Stenopharyngodon idella*).*

Цель исследования: провести математическое моделирование процесса ультрафильтрации в малоотходной технологии переработки водных с определением оптимальных параметров полупроницаемых мембран и величины избыточного давления.

Ключевые слова: прудовая рыба, ультрафильтрация, малоотходная технология, белковый изолят, коэффициент удержания.

Lisovoy Vyacheslav Vitaljevich, Candidate of Technical Sciences, Scientific Secretary of the Krasnodar State Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Products, tel.: (8918) 2612161, e-mail: slavafish@rambler.ru.

MATHEMATICAL MODELING OF ULTRAFILTRATION PROCESS IN LOW-WASTE WATER RESOURCES PROCESSING TECHNOLOGIES

*The objects of study have been recycling waste of water biological resources - a head of a white carp (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.), parti-coloured (*Arystichthys nobilis* Ricn.), hybrid (*Aristichthys vinogradovy*) and the white cupid (*Stenopharyngodon idella*). The objective: to carry out mathematical modeling of ultrafiltration process in the low-waste technology of water processing with the definition of optimal parameters of semi-permeable membranes and the magnitude of excess pressure.*

Keywords: pond fish, ultrafiltration, low-waste technology, protein isolate, retention ratio.

Обеспечение населения высококачественным пищевым белком в современных условиях приобретает глобальные масштабы на фоне непрерывного роста дефицита этого компонента ежедневного рациона человека. В то же время, водные биологические ресурсы представляют собой один из важнейших источников белка [1]. Известно, что на современном этапе развития науки и техники в силу несовершенства существующих технологий в пищевых целях используется не более 75% перерабатываемых водных ресурсов [2], однако, белки водных биоресурсов содержат практически все незаменимые аминокислоты и максимально приближены по их соотношению к существующим представлениям об идеальном белке.

В этой связи актуальной становится задача нахождения сравнительно простых, доступных и эффективных технологических способов извлечения белковых изолятов из водных биоресурсов, а также из отходов их промышленного производства, с обязательным условием одновременной очистки от сторонних компонентов сырья, переходящих в первичный экстракт вместе с белками в процессе гидролитического воздействия.

Одними из признаков, которые позволяют отличить белки водных биоресурсов от других органических и неорганических компонентов по свойствам, являются высокая молекулярная масса (варьирующая для разных белков в диапазоне от 5...6 до 500...700 кДа), наличие выраженного заряда и способность изменять конформацию (совокупность линейных размеров) при переходе от одного вида структуры к другому.

В соответствии с этим, перспективным способом выделения и очистки водорастворимых форм белка, а также фракций белков, направленно переведённых в водорастворимое состояние, является их молекулярное сепарирование от низкомолекулярных компонентов, углеводов, неорганических ионов и др.

На практике такое сепарирование может быть осуществлено посредством таких мембранных процессов, как обратный осмос и ультрафильтрация, за счёт наложения избыточного давления на обрабатываемый раствор, что повышает термодинамическую активность каждого из его компонентов в степени, пропорциональной парциальному объёму каждого компонента, и, тем самым, создаёт движущую силу для диффузии молекул и ионов растворённых компонентов через полупроницаемую мембрану [3].

Однако, в растворах, содержащих высокомолекулярные компоненты, включая белки, осмотическое давление пренебрежимо мало, в результате чего наиболее полному их выделению удовлетворяет ультрафильтрация, при которой рабочее давление в аппарате не превышает 0,5 МПа [4].

Таким образом, активное использование и внедрение в промышленные технологии ультрафильтрационных процессов может обеспечить возможность получения сравнительно дешёвого и при этом высококачественного пищевого белка из отходов переработки водных биоресурсов, обладающего повышенной биологической ценностью [5, 6].

На основании вышеизложенного нами разработана малоотходная технология переработки отходов первичной переработки прудовой рыбы, выращенной в промышленных условиях в прудовых хозяйствах Краснодарского края, в частности, голов толстолобика белого (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.), пестрого (*Arystichthys nobilis* Ricn.), гибридного (*Aristichthys vinogradovy*) и амура белого (*Stenopharyngodon idella*), с получением рыбного белкового изолята.

Процесс ультрафильтрации является неотъемлемым элементом технологии, нацеленной на концентрирование, очистку и фракционирование высокодисперсных белковых систем [7].

Технология предусматривает осуществлять разделение жидкой белоксодержащей системы, образующейся в результате предшествующих технологических операций, таким образом, что в результате образуется фильтрат, содержащий раствор белкового изолята и другие компоненты.

Для эффективной очистки белкового изолята от небелковых компонентов исследовали влияние размера пор мембран на селективность в отношении маркерных белков. При этом в качестве модельных объектов исследования нами были выбраны водные растворы маркерных белков с известными значениями молекулярной массы.

Известно, что на прохождение молекул белков через поры полупроницаемых мембран в значительной степени оказывает влияние величина заряда на поверхности белковой молекулы, плотность его распределения, величина которой, в свою очередь, определяет толщину гидратной оболочки и активность проявления сил электростатического взаимодействия с материалом мембраны. Это может внести нежелательное влияние на процесс молекулярно - ситовой сепарации.

Вследствие этого, исследование степени удержания белковых молекул осуществляли в условиях, близких к изоэлектрическим точкам маркерных белков. В этих условиях положительные и отрицательные заряды молекул почти компенсируют друг друга, вследствие чего величина равнодействующего электрического заряда по поверхности молекул, равно как и величина сил электростатического взаимодействия с материалом мембран, стремится к нулю, что также сопровождается и утончением гидратной оболочки.

В результате подобная белковая молекула в растворе ведет себя как механическая взвешенная частица и в целом подчиняется тем же законам движения в жидкой среде.

На рисунке 1 приведена экспериментально полученная зависимость степени удержания концентрированного раствора фильтруемых веществ (выраженная в долях единицы и показывающая массовую долю белка, удерживаемого мембраной, от его массы в исходном растворе) от диаметра пор применяемых мембран и молекулярной массы маркерных белков при величине прикладываемого избыточного давления, равной 0,1 МПа.

Установлено, что оптимальными условиями для разделения белков с помощью ультрафильтрации является использование полупроницаемых мембран с диаметром пор менее 5 нм, что обеспечивает их эффективное выделение при значениях молекулярной массы более 20000 Да и осуществление процесса в системе с активной реакцией среды, близкой к изоэлектрической точке соответствующих белков.

Однако, наряду с разностью концентраций диффундирующего вещества, в средах, разделенных полупроницаемыми мембранами, одним из основных факторов, оказывающих непосредственное влияние на интенсивность процесса ультрафильтрации, является разность давлений по обе стороны плоскости мембраны, выраженная как величина избыточного давления. Увеличение данной разности теоретически должно приводить к пропорциональному увеличению интенсивности процесса разделения. Тем не менее, при использовании полимерных нежестких мембран увеличение давления может спровоцировать их частичную усадку (сжатие по нормали приложения давления), следствием которой может оказаться уменьшение активного диаметра капилляров (и, как, следствие – рабочего диаметра пор) мембраны, что может приводить к изменению (увеличению) эффективности удержания белков, а также к увеличению минимального молекулярно-массового порога удержания.

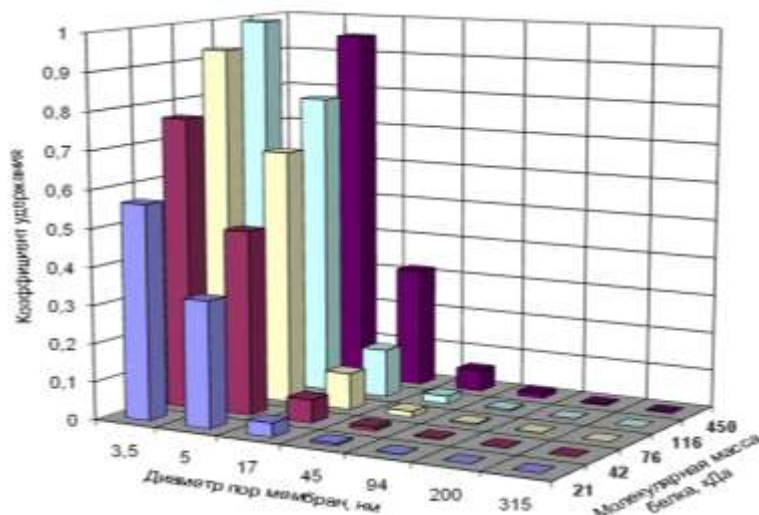


Рис. 1. Зависимость степени удержания концентрированного раствора фильтруемых веществ от диаметра пор применяемых мембран и молекулярной массы маркерных белков

В связи с этим исследовали влияние перепада давлений на изменение коэффициента удержания R , при этом контрольные по величине молекулярной массы экспериментальные точки фиксировали путем использования маркерных белков с известными значениями данного показателя.

Анализ результатов исследования показал, что, действительно, с увеличением избыточного давления абсолютная величина коэффициента удержания во всех контрольных точках монотонно увеличивается.

Для определения оптимальных значений избыточного давления при очистке протеинсодержащего раствора методом ультрафильтрации было выполнено математическое моделирование процесса.

При разработке математической модели исходили из следующих допущений:

- распределение экспериментальных данных каждой контрольной точки в повторностях должно быть определено как нормальное;
- независимыми факторами, участвующими в формировании коэффициента удержания, являются следующие: базовый коэффициент удержания (при избыточном давлении 0,1 МПа) и избыточное давление;
- в связи с нормальностью распределения экспериментальных данных по каждой контрольной точке в повторностях допустимо в качестве метода математического моделирования использовать регрессионный анализ;
- коэффициенты и константы уравнения, описывающего поверхность отклика, должны быть адекватны по критерию Стьюдента при $\alpha \leq 0,05$;
- уравнение должно быть адекватно по критерию Фишера при $\alpha \leq 0,05$;
- квадрат коэффициента корреляции должен быть не ниже 0,9;
- физический смысл отображения каждой независимой переменной должен быть логически обоснованным.

В результате регрессионного анализа получено уравнение вида:

$$z = a + b \cdot x + c \cdot e^{-y}, \quad (1)$$

где z – коэффициент удержания (зависимая переменная); x – базовый коэффициент удержания (при давлении 0,1 МПа – независимая переменная); y – избыточное давление в системе, МПа (независимая переменная); a – 0.153890243; b – 1.002055453; c – -0.17260091; e – основание натурального логарифма.

Данная математическая зависимость удовлетворяет всем предъявляемым к ней требованиям и представляет собой поверхность отклика, имеющую по форме своей (в пределах областей определения зависимой и независимых переменных) близость к плоскости. Функция отклика, описываемая данной моделью, представлена на рисунке 2.

Уравнение (1) состоит из линейной и экспоненциальной частей, где линейная часть представлена базовым коэффициентом удержания, а экспоненциальная – избыточным давлением.

Однако наличие знака минус при коэффициенте экспоненциальной части указывает на монотонное возрастание функции с пределом в значении, совпадающим с горизонтальной асимптотой, являющейся касательной к ней. Следовательно, доля участия такого фактора, как избыточное давление, неоднозначна в области определения зависимого и независимого факторов.

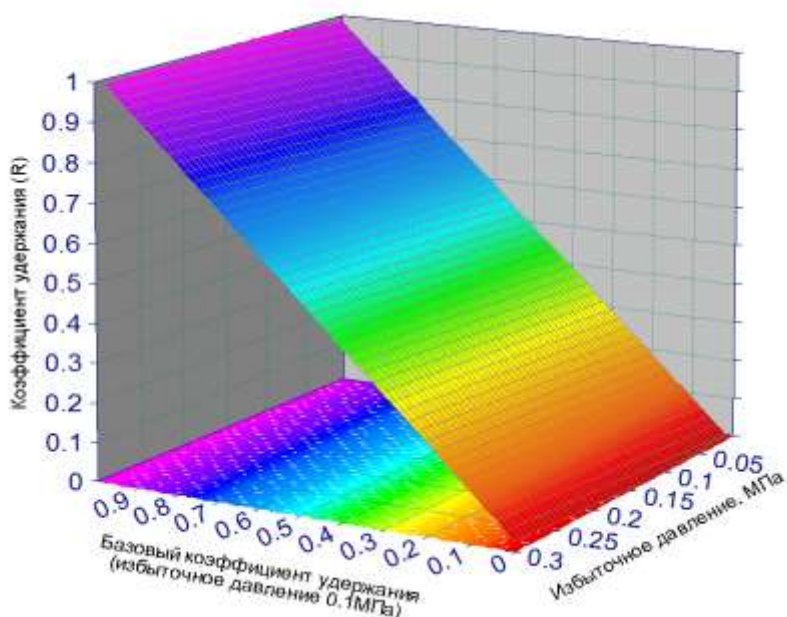


Рис. 2. Влияние избыточного давления на численное значение коэффициента удержания при различных значениях базового коэффициента удержания

Для определения фундаментальной зависимости степени значимости избыточного давления на эффективность процесса ультрафильтрации была определена функциональная зависимость степени значимости (ω ,%) участия избыточного давления в формировании коэффициента удержания (рисунк 3), выраженная через долю коэффициента удержания (в процентах), определяемую избыточным давлением в выбранной области определения базового коэффициента удержания.

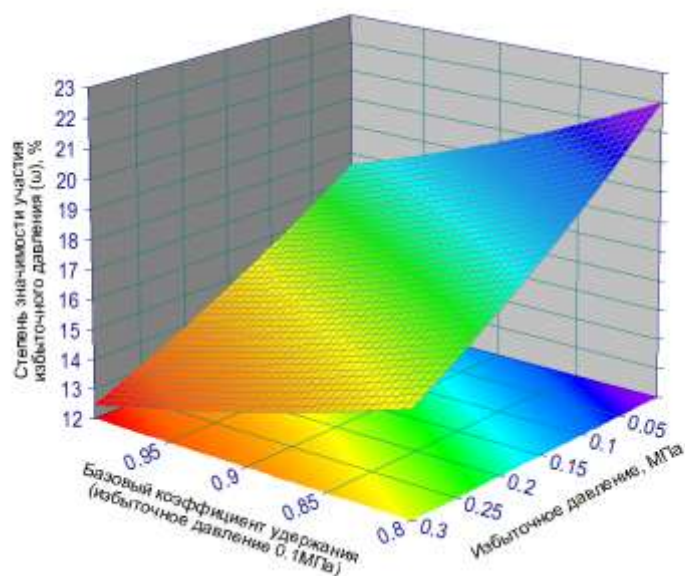


Рис. 3. Зависимость степени значимости участия избыточного давления в формировании коэффициента удержания от величины избыточного давления при различных значениях базового коэффициента удержания

Указанная зависимость определяется следующей формулой:

$$\omega = \frac{100 \cdot |c| \cdot e^{-y}}{a + b \cdot x + c \cdot e^{-y}}, \quad (2)$$

где константы и коэффициенты имеют значения и смысл, аналогичные уравнению (1).

Вид поверхности отклика указывает на увеличение интенсивности снижения степени значимости участия избыточного давления на формирование коэффициента удержания при приближении базового коэффициента удержания к 1 и при увеличении избыточного давления. В этой связи прак-

тически значимым является использование избыточного давления на всей исследованной области его значений только при верхней границе базового коэффициента удержания, не превышающей 0,8.

Увеличение степени значимости участия избыточного давления при уменьшении его численного значения говорит о практической нецелесообразности оперирования избыточным давлением, как технологическим параметром, в принятой области определения базового коэффициента удержания. Это позволяет аргументировано стабилизировать величину избыточного давления в пределах 0,1 МПа.

Литература:

1. Биотехнология морепродуктов: учебник / Байдалинова Л.С. [и др.]. М.: Мир, 2006. 560 с.
2. Fractionation of Fish Protein Hydrolysates by Ultrafiltration and Nanofiltration: Impact on Peptidic Populations / Bourseau P. *et al.* // J. Desalination. 2009. V.244. Issues 1-3. P. 303-320.
3. Лазарев С.И. Методы электромембранного разделения растворов: учеб. пособие. Тамбов: ТГТУ, 2007. 84 с.
4. Панин В.Ф., Сечин А.И., Федосова В.Д. Экология для инженера. Общеэкологическая концепция биосферы и экономические рычаги преодоления глобального экологического кризиса; обзор современных принципов и методов защиты биосферы: учеб. пособие. Томск: ТПУ, 2006. 276 с.
5. Influence of Ultrafiltration on Antioxidant Activity of *Tilapia* (*Oreochromis niloticus*) Protein Hydrolysate / Foh M.B.K., Qixin J., Amadon I., Xia W.S // Adv. J. Food Sci. Technol. 2010. V.2(5). P. 227-235.
6. Impact of Ultrafiltration and Nanofiltration of an Industrial Fish Protein Hydrolysate on its Bioactive Properties / Picot L. *et al.* // J. Sci. Food Agr. 2010. V.90. Issue 11. P. 1819-1826.
7. Лисовой В.В. Применение ультрафильтрации в малоотходной технологии переработки прудовой рыбы // Материалы докл. Всерос. науч.-практ. конф. «Современные биотехнологии переработки сельскохозяйственного сырья и вторичных ресурсов». Углич, 2009. С. 126-127.