

УДК 664.959.9

*Н.П. Боева, О.В. Бредихина, А.И. Бочкарев, Е.И. Шкода*

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЫБНЫХ ПОДПРЕССОВЫХ БУЛЬОНОВ СПОСОБОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

### Введение

Существующая технология утилизации рыбных подпрессовых бульонов предусматривает либо их частичную переработку методом флотации (при этом получается технический жир, а обезжиренный бульон сливается), либо постадийную переработку с применением центрифугирования, сепарирования и последующего упаривания обезжиренного бульона на выпарных установках. Полученный таким образом концентрат может добавляться в муку перед сушкой, что позволяет увеличить ее выход на 3-4%. Также известна технология кормового концентрата “Суберкон”, используемого отдельно в качестве самостоятельной кормовой добавки и получаемого упариванием рыбного подпрессового бульона [Киреев и др., 1985].

Рыбные подпрессовые бульоны, образующиеся в качестве побочного продукта при производстве рыбной кормовой муки, содержат значительное количество азотистых веществ (до 8 %). В подпрессовых бульонах количество небелкового азота составляет от 46 до 87% от общего азота, в том числе азота аминокислот — от 19 до 42 % (в зависимости от вида сырья). Исследованиями показано, что подпрессовые бульоны содержат все незаменимые аминокислоты, в том числе лизин, а также витамины группы В, что позволяет считать их важным объектом с точки зрения кормовой и биологической ценности [Калантарова, Рогова, 1960; Боева, 1997]. В связи с этим создание способа переработки подпрессовых бульонов позволит, во-первых, снизить количество отходов, выбрасываемых ежегодно в окружающую среду, повысив эффективность использования рыбного сырья, и, во-вторых, решить проблему экологического загрязнения окружающей среды.

Одним из способов, позволяющих утилизировать подпрессовые бульоны с затратами, меньшими, чем в традиционной технологии, могут служить мембранные технологии — отделение дисперсной среды подпрессового бульона от водной фазы при помощи мембраны, обладающей избирательной селективностью. С начала 60-х годов мембранные технологии нашли широкое применение в пищевой промышленности. Они используются для опреснения воды, осветления соков и вин, в молочной промышленности для отделения сыворотки, при производстве пива ее применяют в качестве холодной стерилизации с сохранением ценной микрофлоры.



К достоинствам мембранного разделения следует отнести в первую очередь относительно невысокие энергетические затраты. Энергия расходуется на создание давления исходной жидкости, ее перемешивание в аппарате и прохождение исходного раствора через поры мембраны. Суммарные энергетические затраты, например, при опреснении воды способом обратного осмоса в 10–15 раз меньше, чем при дистилляции. Вторым немаловажным преимуществом является отсутствие фазовых превращений исходного и конечных продуктов, являющихся неизбежными при высоких температурах. В случае обработки пищевых сред, имеющих в своем составе белковые и биологически активные вещества, каковыми и являются рыбные подпрессовые бульоны, второй фактор имеет очень важное значение, так как низкие температурные режимы позволяют более полно сохранить питательную и биологическую ценность продукта в процессе обработки [Дытнерский, 1986].

Во ВНИРО была разработана технология с применением ультрафильтрации для концентрирования крилевых и рыбных подпрессовых бульонов. Исследовательские работы проводились на ультрафильтрационной установке плоскораменного типа, при выборе конструкции исходили из следующих соображений. Во-первых, данный тип установки позволяет наиболее эффективно использовать фильтрующую поверхность элементов: возможна обработка большего количества исходной жидкости, чем при использовании аппарата любого другого типа. Во-вторых, производственные площади, необходимые для размещения этой установки, сравнительно малы, что также является немаловажным. При работе подпрессовый бульон подавался в аппарат, фильтрация шла параллельно на нескольких мембранах, собранных в пакет. В качестве фильтрующих элементов использовались ацетилцеллюлозные мембраны УАМ и УПМ, которые были доступными по цене и выпускались промышленностью. Содержание плотных веществ в белково-липидном концентрате составляло 35–38%, содержание азотистых веществ – 16–20%. Исследования аминокислотного состава показали, что концентрат являлся полноценным кормовым продуктом [Боева и др., 1997].

Однако использование мембран данного типа имело и свои недостатки: происходила усадка мембран из-за их мягкой структуры под действием давления, и образовывался белково-липидный слой на их поверхности, что значительно сокращало время эффективной работы аппарата. Для удаления образовавшегося осадка с поверхности мембраны был разработан способ санитарной обработки мембранного аппарата. Для предотвращения разрушения мембран под действием температуры подпрессовый бульон, направляемый на обработку, необходимо было охлаждать до температуры 50 °С. Результаты проведенных исследований подтверждены патентом, разработаны ТИ и ТУ на получение белково-липидного концентрата способом ультрафильтрации. Разработанная технология была опробована в производственных условиях на Мурманском и Клайпедском рыбокомбинатах и в жиромучном отделении рыбокомплеса “Меридиан” в Москве.

В связи с совершенствованием технологии изготовления мембран стало возможным применение металлокерамических мембран нового поколения, основой которых служит титан. Такие мембраны имеют ряд преимуществ, поэтому их использование более целесообразно с технологической точки зрения. Материалы, из которых состоят мембраны, делают возможным их применение в диапазоне рН рабочих растворов от 3 до 12. Они устойчивы к воздействию высоких температур (максимальная 400 °С), что позволяет направлять на обработку бульон сразу после его отделения от жома, обеспечивая тем самым непрерывность переработки разделяемой среды (бульона температурой 80–90 °С) и повышая эффективность процесса в целом. Технология изготовления мембран позволяет добиться однородной структуры селективного слоя, и следовательно, можно подбирать технологические параметры процесса с высокой степенью точности.



## Материалы и методы

В наших экспериментах объектами исследования служили подпрессовые бульоны, полученные при прессовании проваренной рыбной массы. Сырьем для их получения служили килька каспийская, мерланг черноморский, а также отходы после разделки кеты.

Эксперименты проводили на мембранной установке с использованием дисковой металлокерамической мембраны, включающей в себя емкость для исходного раствора, ультрафильтрационную ячейку плоскорамного типа, штуцера для подачи исходного раствора, слива концентрата и фильтрата, а также соединительные патрубки. Давление создавалось воздухом при помощи компрессора. В качестве измерительного прибора использовался манометр, вмонтированный в ультрафильтрационную ячейку. Для интенсификации процесса разделения применялась турбулизация надмембранного слоя, создаваемая вращением мешалки, расположенной в надмембранном пространстве и приводящейся в движение с помощью электродвигателя. При работе использовались металлокерамические мембраны Trumen™ с диаметрами пор 0,4; 0,2; 0,1 и 0,05 мкм.

Порядок проведения экспериментов был следующим. Подпрессовый бульон заливался в емкость для исходного раствора и под давлением 0,15–0,17 МПа подавался в ультрафильтрационную ячейку. При взаимодействии с мембраной происходило разделение исходной жидкости на концентрат и фильтрат. В процессе концентрирования проводился их периодический отбор для дальнейших исследований.

Эффективность процесса концентрирования оценивали по следующим параметрам: селективности мембран по сухим веществам %, по общему и небелковому азоту %; по проницаемости мембран  $G$ , л/(м<sup>2</sup>·ч).

Для определения величины падения проницаемости мембран за время их эффективной работы проводились контрольные замеры по воде до и после пропускания бульона. С целью определения характера изменения проницаемости мембран через одинаковые промежутки времени измеряли объемы полученного фильтрата.

Для определения качественного состояния фракций концентрата и фильтрата анализировали по общему химическому составу и фракционному составу азотистых веществ. Затем результаты сравнивали с данными анализа подпрессовых бульонов. При этом использовали стандартные и общепринятые в рыбной промышленности методики. Общий химический состав бульонов, концентратов и фильтратов определяли в соответствии с ГОСТ 7636-85 "Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа". Содержание влаги определяли высушиванием исследуемых образцов в сушильном шкафу при температуре 105 °С, содержание жира – экстракцией бульонов растворителем с последующим выделением жировой фракции и определением ее массы после упаривания. Процентное содержание минеральных веществ определяли после сжигания исследуемых образцов в муфельной печи при температуре 450 °С. Используя растворы трихлоруксусной и фосфорно-молибденовой кислот, проводили осаждение белков и свободных аминокислот в исследуемых образцах. После этого навеску жидкой фракции, отделенной фильтрованием, дигерировали на системе Kjeltec, затем полученные образцы анализировали на содержание азота при помощи автоматического анализатора Kjeltec-1030.

## Результаты и их обсуждение

Полученные в результате технологического эксперимента продукты (концентраты и фильтраты) можно охарактеризовать следующим образом. Концентраты представляют собой жидкости с характерным рыбным запахом, которые по своей консистенции более насыщены плотными веществами, чем подпрессовые бульоны, имеют несколько более светлый оттенок; фильтраты – прозрачные жидкости с желтоватым оттенком, без признаков содержания взвешенных нерастворимых частиц, также имеющие характерный рыбный запах.



Результаты экспериментов по изучению изменения проницаемости мембран с различными диаметрами пор по фильтрату, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что использование мембраны с диаметром пор 0,05 мкм для концентрирования рыбных подпрессовых бульонов наиболее целесообразно, так как уменьшение ее проницаемости за три часа работы установки минимально и составляет 36,5% от первоначальной.

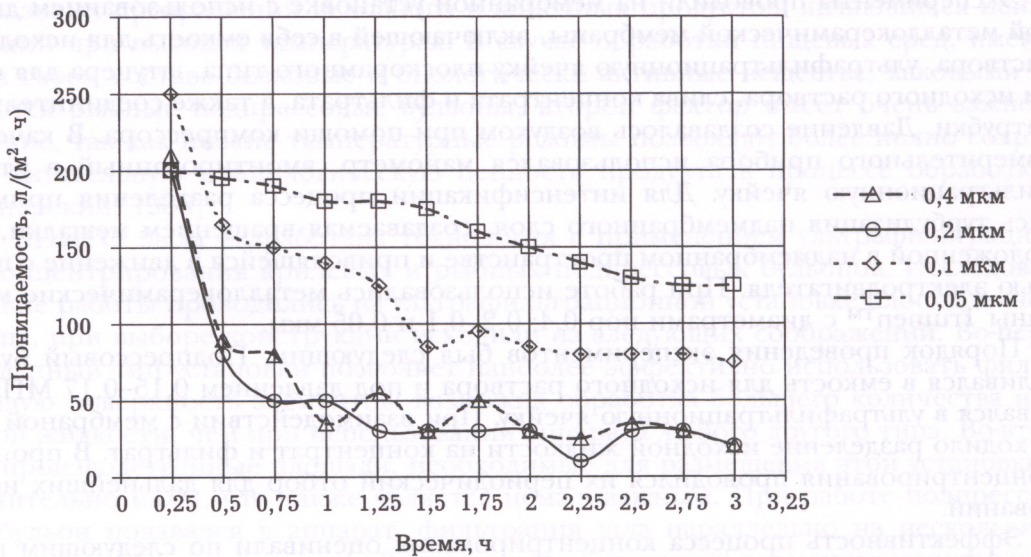


Рис. 1. Изменение проницаемости по фильтрату для мембран с различными диаметрами пор

Это, вероятно, является следствием того, что жировые частицы, содержащиеся в бульонах, имеют большие размеры, чем 0,05 мкм. По этой причине не происходит образования жировых отложений в каналах пор селективного слоя мембраны, что и приводит к увеличению времени эффективной работы мембран.

В результате проведенных работ также установлено, что селективность мембран по сухим веществам, общему и небелковому азоту различна и обратно пропорциональна диаметру их пор. На рис. 2 видно, что для мембраны с диаметром пор 0,4 мкм она соответственно равна 40,4; 28 и 37%, в то время как для мембраны с диаметром пор 0,05 мкм эти показатели значительно выше и составляют 62; 89 и 76%.

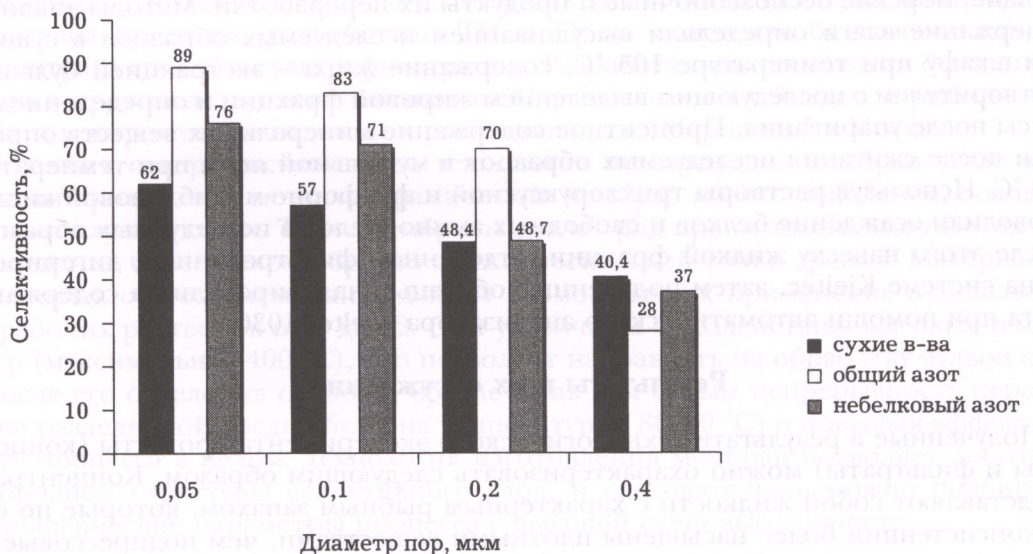


Рис. 2. Изменение селективности по сухим веществам, общему и небелковому азоту в зависимости от диаметра пор мембран



Основываясь на полученных данных по селективности и проницаемости, можно сделать вывод, что для концентрирования рыбных подпрессовых бульонов применение металлокерамической мембраны с диаметром пор 0,05 мкм наиболее целесообразно.

Результаты исследований общего химического состава и фракционного состава азотистых веществ концентратов и фильтратов, полученных из двух образцов подпрессовых бульонов из кильки (бульон 1) и отходов от разделки кеты (бульон 2), при работе на мембране с диаметром пор 0,05 мкм представлены соответственно в табл. 1 и 2.

Из полученных данных видно, что процентное содержание плотных веществ в концентратах больше, чем их содержание в подпрессовых бульонах в 1,47 раза; фильтраты содержат значительно меньшее количество плотных веществ: в фильтрате из кильки оно меньше в 3,3 раза, в фильтрате из рыбных отходов – в 2,9 раза по сравнению с их содержанием в исходных бульонах.

Содержание жира в концентратах также изменяется: в концентрате, первичным сырьем для которого служит килька, оно выше в 1,6 раза, во втором случае жирность продукта возрастает в 3,15 раза (также по сравнению с бульонами). Перехода жира в фильтраты не наблюдается, он полностью задерживается порами мембраны, что и является причиной увеличения содержания жира в концентратах. По этой причине, видимо, целесообразно предварительно обезжиривать бульоны, используя сепараторы, т. к. степень отделения жира от продукта в этом случае значительно выше, чем при отстаивании.

Таблица 1. Общий химический состав бульонов, концентратов и фильтратов, %

Образец	Влага	Плотные вещества	Жир	Азотистые вещества	Минеральные вещества
Бульон 1	85,61	14,39	3,70	11,31	0,38
Бульон 2	85,91	14,09	2,98	11,48	0,70
Фильтрат 1	95,65	4,35	Отсутствует	4,67	0,35
Фильтрат 2	95,09	4,91	Отсутствует	3,54	0,40
Концентрат 1	78,80	21,2	5,86	13,77	0,57
Концентрат 2	76,80	21,2	9,39	13,25	0,42

Таблица 2. Фракционный состав азотистых веществ исследованных образцов, мг/%

Образец	Общий азот	Белковый азот <sup>1</sup>	Небелковый азот <sup>1</sup>	Азот полипептидов <sup>2</sup>	Азот аминокислот <sup>2</sup>
Бульон 1	1,81/100	0,82/45,30	0,99/54,70	0,64/64,65	0,35/35,35
Бульон 2	1,83/100	0,80/43,72	1,03/56,28	0,62/60,19	0,41/39,81
Фильтрат 1	0,75/100	0,34/45,55	0,41/54,45	0,22/53,06	0,19/46,94
Фильтрат 2	0,57/100	0,25/43,82	0,32/56,18	0,16/50,00	0,16/50,00
Концентрат 1	2,20/100	1,07/48,47	1,13/51,53	0,74/65,25	0,39/34,75
Концентрат 2	1,80/100	0,85/47,37	0,95/52,63	0,57/60,00	0,38/40,00

Примечания: 1 – содержание азота (мг/%) / процентное содержание относительно общего азота; 2 – содержание азота (мг/%) / процентное содержание относительно небелкового азота.

Содержание белковых и небелковых азотистых веществ в концентратах практически одинаковое. Плотных веществ в концентратах содержится в 1,2 и 1,15 раза больше, чем в соответствующих рыбных бульонах. Плотные вещества фильтратов состоят главным образом из азотистых веществ, различия в их содержании находятся в пределах статистической ошибки. Анализ фракционного состава азотистых веществ фильтратов также показывает, что содержание белкового и небелкового азота приблизительно одинаково. Это позволяет утверждать,



что фильтрат имеет в своем составе достаточное количество ценных веществ (более 4%), которые пропускаются порами мембраны. Поэтому в настоящее время продолжается работа по подбору мембраны с меньшим диаметром пор, которая обладает большей селективностью по азоту, чем данная.

### Выводы

На основании проведенных экспериментов и аналитических исследований показана возможность разделения и концентрирования рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации с использованием металлокерамических мембран. В результате исследований рабочих характеристик металлокерамических мембран Trumen™ установлено, что для переработки объектов исследования наиболее целесообразно применять мембраны с диаметром пор 0,05 мкм. Отсутствие жира в полученных образцах фильтрата показывает, что в процессе разделения он полностью остается в концентратах. В то же время наличие в фильтра-тах ценных азотистых веществ обосновывает необходимость продолжения научных изысканий с целью более глубокой переработки подпрессовых бульонов.

### Литература

- Боева Н.П., Бредихина О.В., Василевский Б.С., Пермьякова О.Н.** 1986. Технология концентрирования рыбных подпрессовых бульонов с использованием мембранной техники // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов. – М.: Изд-во ВНИРО.– С. 183.
- Боева Н.П., Балова О.А., Бойков Ю.А., Бредихина О.В., Мухленов А.Г.** 1997. Сушка белково-липидного концентрата рыбных подпрессовых бульонов на распылительных сушилках // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов. – М.: Изд-во ВНИРО.– С. 175.
- Дытнерский Ю.И.** 1986. Баромембранные процессы.– М.: Химия.– 272 с.
- Калантарова В.М., Рогова И.К.** 1960. Использование прессовых бульонов в рыбной промышленности.– М.: Изд-во ВНИРО.– 29 с.
- Киреев В. Е., Кузнецов А. П., Кушак Р. И.** 1989. Утилизация подпрессового рыбного бульона и производство кормового белка.– Рига: Зинатне. 38 с.