

На правах рукописи

**Бочкарев Алексей Игоревич**

**ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ  
БЕЛКОВО-ЛИПИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ РЫБНЫХ  
ПОДПРЕССОВЫХ БУЛЬОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННОЙ  
ТЕХНИКИ**

Специальность 05.18.04 – технология мясных, молочных, рыбных продуктов и  
холодильных производств

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва, 2008

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (ФГУП «ВНИРО»)

Научный руководитель:	доктор технических наук, доцент Боева Нэля Петровна
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Мукатова Марфуга Дюсембаевна заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор Карамзин Валентин Анатольевич
Ведущая организация:	Открытое акционерное общество (ОАО) «Гипрорыбфлот»

Защита состоится 24 октября 2008 г. в 11 ч 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 307.004.03 при ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (ФГУП «ВНИРО») по адресу: 107140, г. Москва, ул. Верхняя Красносельская, дом 17.  
Факс: (499) 264-91-87, e-mail: [fishing@vniro.ru](mailto:fishing@vniro.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии».

Автореферат разослан 22 сентября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета  
кандидат технических наук

Татарников В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Применяемые в настоящее время в рыбной отрасли технологии в большинстве своем являются многоотходными. Это снижает эффективность использования водных биологических ресурсов и рентабельность производства вследствие частичных потерь ценных компонентов сырья, увеличивая антропогенную нагрузку на окружающую среду. Снижение объема отходов на рыбоперерабатывающих предприятиях за счет модернизации технологических процессов является эффективным способом, позволяющим повысить глубину переработки рыбного сырья. Актуальность данной проблемы отражена в Концепции развития рыбного хозяйства РФ на период до 2020 г., определяющей основные направления модернизации рыбной отрасли.

В настоящее время в отечественном АПК ощущается существенный недостаток кормового белка. Потребность в кормовой рыбной муке, традиционно используемой в качестве белкового компонента комбикормов, по данным Минсельхоза РФ, составляет около 400 – 600 тыс. тонн в год при объемах выпуска около 120 тыс. Проблема дефицита решается за счет импорта, однако качество поступающей на отечественный рынок муки не всегда соответствует предъявляемым требованиям. В то же время в процессе ее производства в больших количествах образуется рыбный подпрессовый бульон, в состав которого входит около 7 % рыбного белка. В настоящее время он не утилизируется, что приводит к потере около 15 тыс. тонн ценных азотистых веществ при существующем уровне производства муки. Разработка безотходной, экологически чистой технологии переработки бульона с целью получения дополнительных кормовых продуктов является актуальной и важной с практической точки зрения задачей.

В рыбоперерабатывающей отрасли известны работы Боевой Н.П., Брединой О.В., Губановой А.Г., Космодемьянского Ю.В., Кузнецова С.И., Лялина В.А., Мрочкова К.А., Мукатовой М.Д., Щербины Б.В. и ряда других исследователей, посвященные утилизации вторичных сырьевых ресурсов микро- и ультрафильтрацией с использованием отечественных полимерных мембран. За последние 15 лет в мире достигнут существенный прогресс в технологии изготовления неорганических мембран. Они выгодно отличаются от полимерных: обладают высокой удельной производительностью, выдерживают большее рабо-

чее давление и температуру, являются устойчивыми к воздействию агрессивных сред и жесткой воды, характеризуются длительным сроком эксплуатации. Замена традиционного способа упаривания подпрессовых бульонов технологией их концентрирования методом ультрафильтрации с использованием современных неорганических мембран является перспективным техническим решением, позволяющим в совокупности с достижениями в области сушки организовать непрерывный процесс получения из подпрессовых бульонов влажных и сухих кормовых белково-липидных концентратов (БЛК).

Разработка и внедрение в производственные циклы безотходной и экологически чистой технологии переработки подпрессовых бульонов позволит повысить рентабельность рыбоперерабатывающих предприятий за счет реализации дополнительных кормовых продуктов, способствуя сокращению дефицита кормового белка и снижению импорта муки в Россию, а также улучшить экологическую обстановку за счет снижения жидких сбросов в окружающую среду.

**Цель и задачи работы.** Цель работы заключалась в разработке безотходной и экологически чистой технологии влажных и сухих БЛК из подпрессовых бульонов с использованием неорганических мембран отечественного и импортного производства. В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить химический состав, показатели качества и безопасности, кормовую и биологическую ценность рыбных подпрессовых бульонов;
- обосновать рациональные параметры технологии концентрирования рыбных подпрессовых бульонов на металлокерамических мембранах Trumem<sup>TM</sup>;
- обосновать рациональные параметры технологии концентрирования подпрессовых бульонов и последующей регенерации керамических мембран CeRAM INSIDE<sup>®</sup>;
- обосновать выбор способа сушки влажных БЛК и установить его рациональные параметры;
- изучить показатели качества и безопасности, кормовую и биологическую ценность влажного и сухого БЛК;
- установить срок хранения сухого БЛК;
- провести биологические испытания сухого БЛК;

– разработать нормативную документацию на влажный и сухой БЛК и оценить эффективность разработанной технологии.

**Научная новизна работы.** Обоснована технология переработки вторичных сырьевых ресурсов – подпрессовых бульонов, основанная на их концентрировании способом ультрафильтрации на металлокерамических или керамических мембранах с последующей сушкой влажных БЛК распылением, способствующая получению кормовых продуктов высокой биологической ценности.

Изучено влияние технологических параметров концентрирования подпрессовых бульонов с использованием металлокерамических и керамических мембран на их удельную производительность, выход и состав полученных БЛК.

Исследовано влияние температуры и концентрации сухих веществ во влажном БЛК на показатель преломления; разработан экспресс-метод, позволяющий контролировать содержание сухих веществ в продукте в процессе концентрирования.

Выявлено влияние концентрации моющих средств в водных растворах на степень растворения осадка, образующегося в процессе концентрирования на мембранах, рабочего давления и продолжительности обработки на степень регенерации мембран.

На основании исследования влияния температуры воздуха на выходе из сушильной камеры на средний диаметр частиц сухого БЛК, величину его выхода, химический состав и показатели качества обоснованы рациональные параметры процесса сушки.

**Практическая значимость работы.** Разработана и апробирована в производственных условиях корпуса экспериментальных технологий ФГУП «ВНИРО» технология влажного и сухого БЛК. Новизна технического решения защищена патентом РФ на изобретение № 2232522 «Способ производства сухого концентрата рыбного белка из бульона».

Разработаны, согласованы и утверждены ТУ № 9280 - 030 - 00472124 - 05 «Концентрат белково-липидный кормовой» и «ТИ по изготовлению концентрата белково-липидного кормового».

Разработаны проект ТУ № 9280 - 048 - 00472124 - 07 «Концентрат белково-липидный сухой кормовой» и «ТИ по изготовлению концентрата белково-липидного сухого кормового».

Проведены биологические испытания сухого БЛК на молоди ленского осетра, показавшие повышение выживаемости, увеличение прироста массы особей и снижение кормовых затрат.

Разработаны ИТ, по которым ФГУП «Красная Звезда» был изготовлен опытный образец ультрафильтрационной установки УФ-3, предназначенный для концентрирования подпрессовых бульонов на металлокерамических мембранах, рекомендованный к серийному производству по результатам межведомственных испытаний.

Разработана технология регенерации мембран CeRAM INSIDE<sup>®</sup>, позволяющая восстановить их удельную производительность на 96 % по сравнению с первоначальной. Новизна технического решения подтверждена заявкой на патент РФ.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

- обоснование рациональных параметров технологии концентрирования рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации на керамических и металлокерамических мембранах и технологии их регенерации;
- выбор способа и обоснование рационального режима сушки распылением влажных БЛК;
- результаты исследований кормовой и биологической ценности подпрессовых бульонов и БЛК, обуславливающие целесообразность их использования в качестве кормовых продуктов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научно-практической конференции «Водные биоресурсы, решение проблем изучения и рационального использования» (Москва, 2003), V-ой Международной научно-технической конференции «Пища, экология, человек» (Москва, 2003), Международной научной конференции «Инновации в науке и образовании – 2003» (Калининград, 2003), II-ой и III-ей международных научных конференциях студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» (Москва, 2003, 2004), Международной научной

конференции «Инновации в науке и образовании-2004 (Калининград, 2004), научно-практической конференции "О приоритетных задачах рыбохозяйственной науки в развитии рыбной отрасли России до 2020 года" (Москва, 2004), Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи «НТТМ-2004» (Москва, 2004), I-ой международной научно-практической конференции «Повышение эффективности использования водных биологических ресурсов мирового океана» (Москва, 2006).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 5 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 1 патент РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, включающей 8 глав, посвященных обсуждению результатов научных исследований, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 177 страницах, содержит 53 таблицы, 21 рисунок и 12 приложений. Список литературы включает 185 литературных источников, в том числе 54 печатных работы зарубежных авторов.

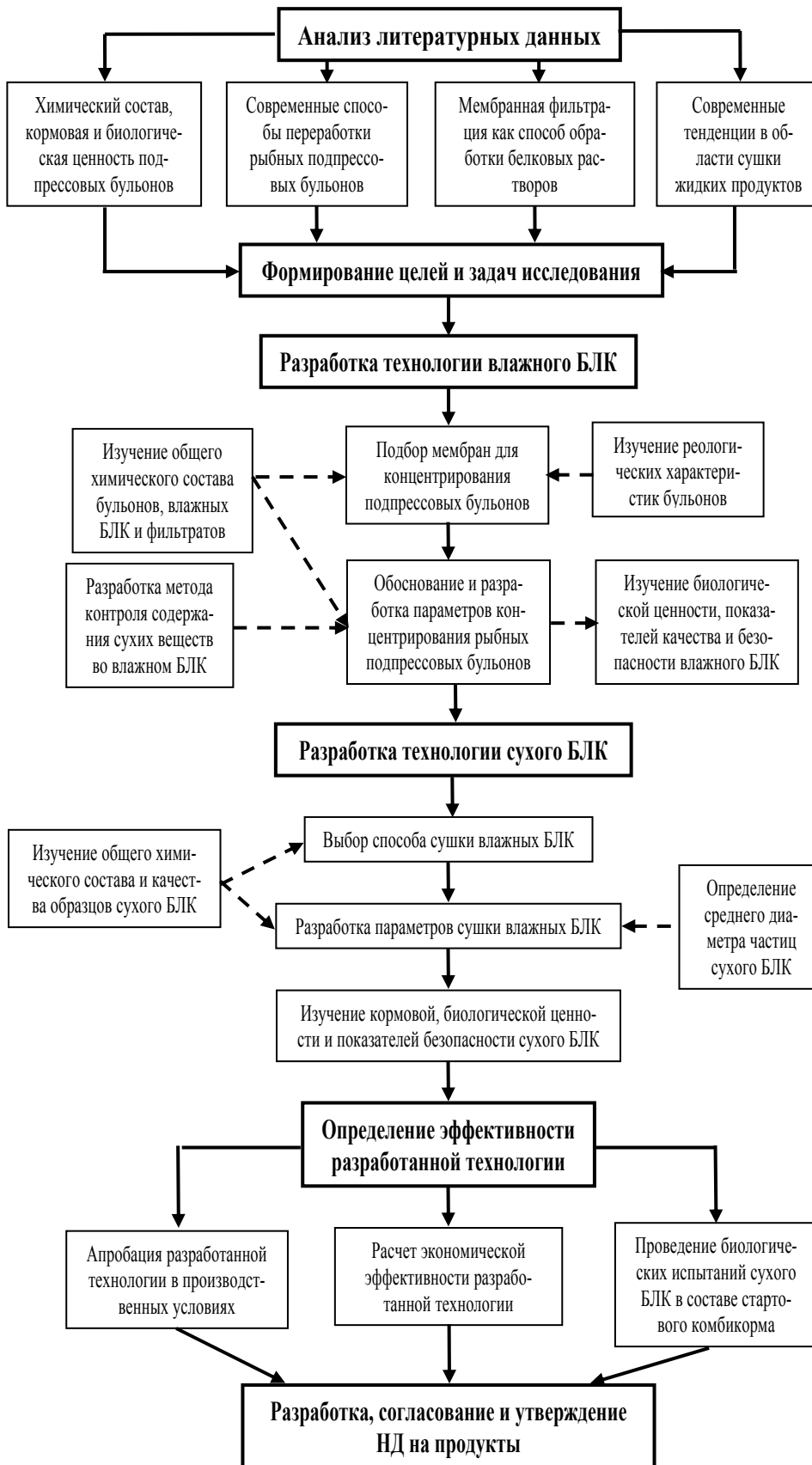
## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе «Анализ состояния и перспективы развития технологии переработки подпрессовых бульонов»** рассмотрены особенности химического состава, кормовая и биологическая ценность подпрессовых бульонов, описаны современные технологии их переработки. Показаны преимущества применения ультрафильтрации с использованием современных неорганических мембран с целью получения из бульонов влажных БЛК. Описаны современные тенденции в области сушки жидких белковых продуктов.

**Во второй главе «Объекты и методы исследования»** определены основные задачи работы, приведена характеристика исследованных объектов, описаны условия постановки экспериментов, методики исследований и методы математической обработки экспериментальных данных.

Программно-целевая модель исследований представлена на рис. 1. Объектами исследования являлись предварительно осветленные и обезжиренные



**Рис. 1. Программно-целевая модель исследований**

подпрессовые бульоны, полученные при производстве кормовой рыбной муки из сайки, кильки каспийской и смешанных рыбных отходов, влажные БЛК и фильтраты, полученные при концентрировании бульонов на металлокерамических и керамических мембранах, сухие БЛК, полученные сушкой в «виброкипящем» слое и распылением, сухой осадок, образующийся на поверхности мембран при концентрировании подпрессовых бульонов.

Общий химический состав объектов исследования, показатели безопасности, перекисное и кислотное числа липидов определяли по стандартным и общепринятым в рыбной отрасли методикам. Фракционный состав

азотистых веществ определяли по методу Къельдаля с предварительным осаждением белкового азота 15%-ным раствором трихлоруксусной кислоты (Егорова, Трещева, 1970). Аминокислотный состав азотистых веществ бульона, влажного и сухого БЛК определяли методом ионно-обменной хроматографии на анализаторе Hitachi L-8800 с подготовкой образцов по методу Мура и Штейна, их молекулярную массу – методом матричной лазерной десорбционной ионизации на анализаторе Ultraflex-II, перевариваемость – после ферментирования навесок пепсином (Егорова, Трещева, 1970). Жирнокислотный состав липидов бульона, влажного и сухого БЛК определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Shimadzu GC-9A, содержание в липидах оксикислот - в соответствии с МУК (ВНИРО, 2001), выделение жира осуществляли по методу Блайя - Дайера. Плотность образцов бульонов, влажных БЛК и фильтратов определяли ареометром, динамическую вязкость – методом Стокса с использованием вискозиметра Гепплера (Горбатов, 1979). Классификацию процесса концентрирования подпрессовых бульонов по характеру образования осадка проводили, визуально сравнивая экспериментальные зависимости удельной производительности мембраны CeRAM INSIDE® с отсечкой 300 кДа от давления с эталонными (Лялин, Филиппов, Старов, 1990). Средний диаметр частиц сухого БЛК определяли методом седиментации в центробежном поле на анализаторе Horiba CAPPA-700.

Обработку экспериментальных данных проводили методами математической статистики (Батунер, Позин, 1971). Эмпирическое уравнение, описывающее изменение показателя преломления влажного БЛК ( $n$ ) от температуры ( $t$ ) и содержания сухих веществ ( $c$ ), получали методом математического планирования эксперимента (Ахназарова, Кафаров, 1985, Грачев, 1979) с использованием программного пакета Systat SigmaPlot 10.0. При оформлении работы использовали прикладной пакет Microsoft Office XP SP 3.

**В третьей главе «Комплексное исследование рыбных подпрессовых бульонов как сырья для получения БЛК»** изучена комовая, биологическая ценность и показатели безопасности бульонов, полученных при производстве кормовой рыбной муки из сайки, кильки каспийской и смешанных рыбных отходов. Проведенными исследованиями установлено (табл. 1), что химический

состав бульонов зависит от химического состава исходного сырья. Повышенное

**Таблица 1**

**Общий химический состав подпрессовых бульонов, полученных при переработке различных видов сырья**

Объект исследования	Содержание, %				
	влаги	сухих в-в	жира	азотистых веществ	мин-х в-в
Сайка	78,4±1,4	21,6±1,4	5,1±2,5	13,6±1,7	2,3±1,4
Бульон из сайки	94,4±2,1	5,6±2,1	1,2±0,8	3,4±1,3	0,8±2,2
Килька каспийская	73,1±3,2	28,8±3,2	7,8±2,5	17,5±0,9	3,7±1,6
Бульон из кильки	92,2±2,0	7,9±2,0	2,4±1,1	4,3±1,5	0,8±0,5
Комплексные отходы	75,3±2,8	24,8±2,8	7,7±2,1	15,1±1,4	8,4±0,7
Бульон из отходов	90,0±1,3	10,0±1,3	0,7±2,1	6,7±1,4	2,8±1,7

содержание белка в сырье приводит к увеличению его содержания в подпрессовом бульоне. При этом в бульоне, полученном из смешанных отходов и рассматриваемом в качестве основного сырья для получения влажных и сухих БЛК, отмечается наибольшее содержание азотистых соединений (6,7 %) и минеральных веществ (2,8 %) и наименьшее – липидов (0,7 %). Фракционный состав азотистых веществ бульонов на 80,0 – 92,6 % представлен небелковым азотом, их аминокислотный состав является полноценным, так как содержит все незаменимые аминокислоты в количестве 17,7 - 27,9 % от нормы, рекомендуемой ФАО ВОЗ, в том числе 77,2 % - 121,6 % лизина. Жирнокислотный состав липидов бульонов содержит насыщенных жирных кислот 24,3 – 25,9 %, мононенасыщенных - 41,7 - 45,9 %, полиненасыщенных (ПНЖК) - 28,8 – 32,8 %, в том числе биологически активных кислот  $\omega_3$  (20:5 и 22:6) – 10,0 - 18,9 %. По показателям безопасности (микробиологическим, содержанию токсичных металлов и хлорорганических пестицидов) бульоны соответствуют требованиям ВетПиН 13-5-01/0101. Полученные данные свидетельствуют о безопасности, высокой кормовой и биологической ценности бульонов, что обуславливает целесообразность их использования для производства кормовых продуктов.

**В четвертой главе «Обоснование и разработка технологии влажного белково-липидного концентрата подпрессовых бульонов на металлокерамических мембранах Trumem<sup>TM</sup>»** представлены результаты исследований по

подбору металлокерамической мембраны и обоснованию рациональных параметров технологии концентрирования подпрессовых бульонов.

Исследовано влияние температуры на динамическую вязкость подпрессового бульона и удельную производительность мембраны с диаметром пор 0,05 мкм при давлении 0,2 МПа. Установлено, что при температуре 80 °С вязкость минимальна и составляет 0,55 Па·с, а удельная производительность, наоборот, максимальна и составляет 45 л/м<sup>2</sup>·ч. Полученные результаты позволяют считать указанную температуру рациональной для концентрирования рыбного подпрессового бульона.

В процессе подбора изучены показатели химического и фракционного состава азотистых веществ бульонов, БЛК и фильтратов, полученных при температуре 75 – 80 °С на мембранах Trumem<sup>TM</sup> с диаметрами пор 0,4; 0,2; 0,1 и 0,05 мкм. Определены характеристики процесса концентрирования: селективность, средняя удельная производительность по фильтрату, выход БЛК (табл. 2). Из представленных данных видно, что наилучшей селективностью по всем исследованным показателям обладает мембрана с диаметром пор 0,05 мкм. Ее средняя удельная производительность лишь на 10,1 л/м<sup>2</sup>·ч уступает максимальной, отмеченной для мембраны с диаметром пор 0,1 мкм, при большем на 1,7 % выходе концентрата.

**Таблица 2**

**Характеристики процесса концентрирования подпрессовых бульонов на мембранах с различным диаметром пор**

Диаметр пор, мкм	Селективность (%), по				Выход концентрата, %	Средняя производительность, л/м <sup>2</sup> ·ч
	сухим в-вам	общему азоту	белково-му азоту	липидам		
<b>0,4</b>	31,3	27,8	50,0	57,5	34,2	37,9
<b>0,2</b>	52,8	46,3	55,1	100,0	15,3	56,7
<b>0,1</b>	54,7	51,1	70,0	100,0	9,3	77,3
<b>0,05</b>	62,3	57,1	78,0	100,0	11,0	67,2

На основании полученных данных мембрана Trumem<sup>TM</sup> с диаметром пор 0,05 мкм была принята за рациональную для получения влажного БЛК.

Для обоснования рациональных параметров технологии концентрирования подпрессовых бульонов из смешанных рыбных отходов влажные БЛК получали в проточном режиме фильтрации при скорости потока жидкости 5 м/с и

величинах рабочего давления на входе в мембранный модуль 0,2; 0,3 и 0,4 МПа. Установлено, что вследствие изменения рабочего давления селективность мембраны по сухим веществам изменяется от 48,8 до 54,8 %, по общему и белковому азоту – от 50,3 до 52,5 и от 60 до 72,2 %, соответственно, средняя удельная производительность – от 21,5 до 32,8 л/м<sup>2</sup>·ч, продолжительность процесса концентрирования – от 2,75 до 3,25 ч. При этом выход концентрата возрастал от 31,4 % при давлении 0,3 МПа до 42,1 % при давлении 0,4 МПа. В БЛК, полученном при давлении 0,3 МПа, по сравнению с остальными образцами, отмечалось максимальное содержание сухих веществ (27,4 %), азотистых соединений (17,1) и липидов (4,0 %) при содержании белкового азота 15,8 % от общего. Это свидетельствует о целесообразности концентрирования подпрессовых бульонов при давлении 0,3 МПа. Таким образом, обоснованными рациональными параметрами получения влажного БЛК на мембране Trumem<sup>TM</sup> с диаметром пор 0,05 мкм являются: рабочее давление на входе в мембранный модуль – 0,3 МПа, температура жидкости – 75 – 80 °С при скорости потока 5 м/с, продолжительность процесса - 3,25 ч. Установлено, что при данных параметрах выход концентрата составляет 31,4 %, а средняя удельная производительность мембран – 25,8 л/м<sup>2</sup>·ч.

**В пятой главе «Разработка технологии влажного БЛК на керамических мембранах»** представлены результаты исследований по подбору мембраны, обоснованию рациональных параметров получения влажного БЛК, разработке экспресс-метода определения содержания в нем сухих веществ и обоснованию рациональных параметров технологии регенерации мембран CeRAM INSIDE<sup>®</sup> после концентрирования подпрессовых бульонов.

В процессе подбора изучены химический и фракционный состав азотистых веществ бульонов и продуктов, полученных на мембранах CeRAM INSIDE<sup>®</sup> с величинами отсечки 300 и 50 кДа и КУФЭ с отсечкой 67 кДа. Для каждой мембраны определены характеристики процесса концентрирования. Выявлено, что средняя удельная производительность мембраны КУФЭ низкая и составляет 32,5 л/м<sup>2</sup>·ч, поэтому ее применение для концентрирования подпрессового бульона нецелесообразно. Удельная производительность мембраны с отсечкой 300 кДа составляет 186,8 л/м<sup>2</sup>·ч, мембраны с отсечкой 50 кДа – 122,3

л/м<sup>2</sup>·ч. Селективность первой по сухим веществам составляет 39 %, по общему азоту - 32 %, по белковому - 48 %, что, соответственно, лишь на 3; 4 и 7 % меньше, чем у второй. Учитывая незначительные различия в селективности, и в 1,5 раза большую производительность первой она была принята за рациональную для получения влажного БЛК.

При обосновании рациональных параметров технологии апробировано 3 режима концентрирования: 1-ый - с постоянным давлением на входе в мембранный модуль (0,3 или 0,4 МПа); 2-ой - с периодической очисткой фильтрующей поверхности мембраны за счет резкого сброса давления с 0,3 или 0,4 МПа до 0,04 МПа; 3-ий - впервые предложенный режим с постепенным увеличением трансмембранного давления от 0,05 до 0,25 МПа для поддержания удельной производительности мембран постоянной на протяжении всего процесса. Установлено, что концентрирование при постоянном давлении отличается малой (не более 2/3 часа) продолжительностью, а концентраты содержат не более 14,5 % сухих веществ. По этой причине концентрирование в данном режиме было признано нецелесообразным. Концентраты, полученные при фильтрации с периодической очисткой мембран, содержали 23,2 – 24,5 % сухих веществ, но производительность мембран при этом была низкой (не более 39,0 л/м<sup>2</sup>·ч), поэтому данный режим концентрирования также признан нецелесообразным. В БЛК, полученных при увеличении трансмембранного давления от 0,05 до 0,25 МПа и постоянной удельной производительности 50 л/м<sup>2</sup>·ч, отмечено максимальное по сравнению с остальными образцами содержание сухих веществ (25,4 %), азотистых соединений (20,5 %) и липидов (1,7 %), что позволяет считать данный режим рациональным для получения БЛК. Обоснованы рациональные параметры получения БЛК: начальное трансмембранное давление – 0,05 МПа, конечное – 0,25 МПа, постоянная средняя удельная производительность – 50 л/м<sup>2</sup>·ч при температуре 75 – 80 °С и скорости потока жидкости 5 м/с. При данных параметрах выход концентрата составляет 27,7 %, продолжительность процесса – 4,7 часа.

Исследовано влияние температуры и концентрации сухих веществ во влажном БЛК на его показатель преломления. Установлено, что при увеличении концентрации от 14,5 до 25,3 % и снижении температуры от 41 до 19 °С

показатель преломления возрастает от 1,3487 до 1,3763 (рис. 2). Получено эмпирическое уравнение регрессии

$$n = 1.3953 - 0.003896c - 0.0008379t + 0,0001458c^2 \quad (1)$$

где  $n$  - показатель преломления;  $c$  - концентрация, %;  $t$  - температура, °C, адекватно описывающее изменение показателя преломления при изменении независимых параметров в указанных пределах.

Решением уравнения (1) относительно переменной  $c$  получено уравнение

$$c = \frac{3,896 \cdot 10^{-3} + D^{0.5}}{2.916 \cdot 10^{-4}} \quad (2)$$

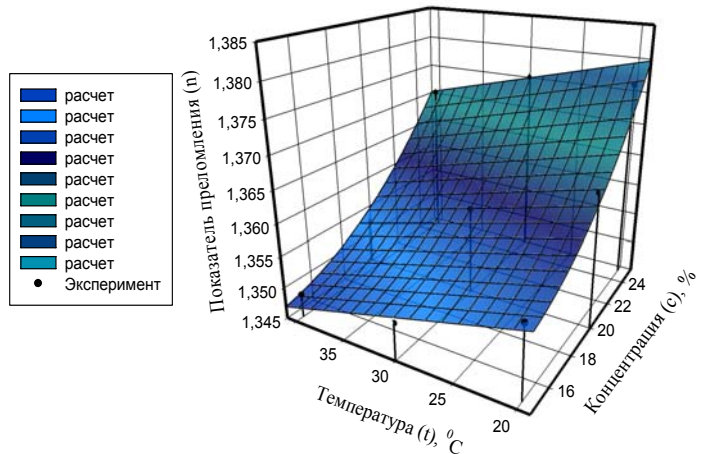
где  $D$  - дискриминант, определяемый по формуле:

$$D = 1.5178816 \cdot 10^{-5} - 5.832 \cdot 10^{-4} \cdot (-8.379 \cdot 10^{-4}t - n + 1.3953) \quad (3)$$

позволяющее определять концентрацию сухих веществ во влажном БЛК в процессе концентрирования при известном показателе преломления.

Исследованиями химического состава сухого осадка, образующегося на мембранах в процессе концентрирования, установлено, что он содержит 32,8 % липидов и 51,6 % азотистых веществ, что свидетельствует о необходимости обработки мембран щелочным моющим раствором, а также 9,4 % минеральных веществ, для удаления которых необходимо применять кислотные моющие растворы. Установлено, что регенерацию необходимо проводить в 3 стадии по схеме: 1-ая стадия: обработка раствором «Агросил-202» концентрацией не более 3%; 2-ая стадия – обработка раствором «Агросил-102» концентрацией не более 4 %; 3-я стадия – повторная обработка раствором «Агросил-202» концентрацией не более 2 %.

Изучено влияние продолжительности процесса на степень регенерации мембран. Установлено, что продолжительность первой стадии регенерации составляет 1/3 часа, а степень регенерации – 19 %. При щелочной обработке мем-



**Рис. 2. Изменение показателя преломления влажного БЛК от температуры и концентрации сухих веществ**

бран апробировано 3 метода регенерации: при давлении 0,1 МПа; при давлении 0,4 МПа. Впервые предложен метод, отличающийся увеличением рабочего давления от 0,1 до 0,4 МПа. Установлено, что регенерация при постоянном давлении (0,1 и 0,4 МПа) неэффективна, так как степень регенерации мембран составляет, соответственно, 59 % и 63 %, что ниже предельно допустимых 80 % (Cheryan, 2001). После регенерации при давлении 0,1 МПа в течение 0,5 часа удельная производительность мембран составляет 52 %, последующее увеличение давления до 0,4 МПа обеспечивает ее восстановление до 97 % от первоначальной. Полученные данные свидетельствуют о необходимости проведения 2-ой стадии регенерации при переменном давлении и возможности исключения 3-ей стадии вследствие высокой степени регенерации мембран.

Определены минимальные концентрации моющих средств, обеспечивающих требуемое качество регенерации. Установлены рациональные параметры процесса регенерации: 1-ая стадия – обработка мембран 1 %-ным моющим раствором «Агросил-202» при давлении 0,1 МПа и температуре 80 °С в течение 1/3 часа; 2-ая стадия – обработка 4 %-ным раствором «Агросил-102» с добавлением 0,02 % ПАВ «Рамп» при температуре 80 °С и давлении 0,1 МПа в течение 0,5 часа с последующим увеличением давления до 0,4 МПа и регенерацией в течение 0,6 часа.

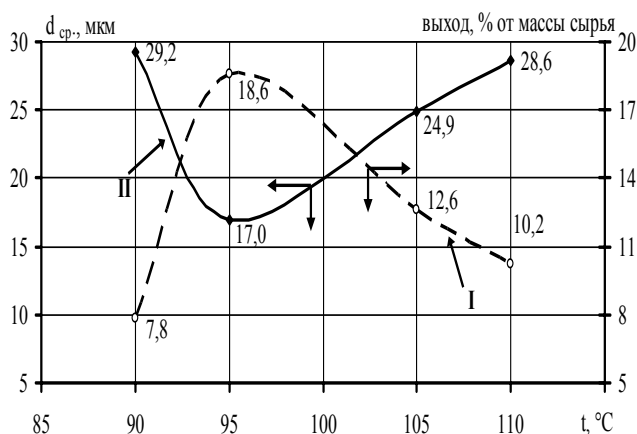
**В шестой главе «Разработка технологии сухого БЛК»** выбран способ сушки влажных БЛК и обоснованы его рациональные параметры.

Изучена возможность сушки влажных БЛК двумя способами: в «виброкипящем» слое и распылением. Установлено, что применение первого способа нецелесообразно: вследствие налипания частиц влажного БЛК на фторопластовые гранулы-носители унос сухого продукта из сушильной камеры прекращался через 25 – 30 минут с начала экспериментов. Сушка распылением протекала стабильно, полученные образцы сухого БЛК содержали 97,6 – 97,9 % сухих веществ, в том числе 68,9 – 69,4 % азотистых соединений и 11,1 – 11,4 % липидов, что свидетельствует об их высокой кормовой ценности.

При обосновании рациональных параметров процесса сушки влажного БЛК распылением было изучено влияние температуры воздуха на выходе из сушильной камеры на химический состав сухого продукта, фракционный со-

став азотистых веществ и его выход. При этом температура воздуха на входе в сушильную камеру, скорость вращения распылительного диска и скорость воздуха в сушильной камере были постоянны и составляли, соответственно, 240 °С, 135 и 0,25 м/с. Установлено, что при изменении температуры воздуха на выходе от 90 до 110 °С содержание сухих веществ в конечном продукте изменяется незначительно, но существенно от 7,8 до 18,6 % изменяется его выход (см. рис. 3). В результате определения среднего диаметра частиц БЛК, полученного при различных температурах воздуха, установлено, что при увеличении температуры от 90 до 95 °С средний диаметр частиц уменьшается от 29,2 до 17,0 мкм, что свидетельствует об интенсификации процесса сушки, при температуре 95 °С выход сухого БЛК максимален (18,6 %). Дальнейшее повышение температуры до 105 и 110 °С приводит к увеличению среднего диаметра частиц вследствие их набухания и невозможности удаления из них влаги из-за коркообразования. Таким образом, уменьшение выхода БЛК с 18,6 до 10,2 % происходит за счет избыточного содержания в нем влаги, что приводит к увеличению отложений на стенках сушильной камеры. Исследованиями фракционного состава азотистых веществ сухого БЛК, полученного при температуре воздуха 95 °С, установлено, что вследствие частичной деструкции белка содержание в нем белкового азота снижается лишь на 8,9 % по сравнению с влажным, а при температуре 110 °С – уже на 22,9 %. Поэтому температуру 95 °С следует принять за рациональную для получения сухого БЛК.

Обоснованы рациональные параметры сушки влажного БЛК распылением: температура воздуха на входе и выходе из сушильной камеры – 240 и 95 °С, соответственно, окружная скорость вращения распылительного диска – 135 м/с, скорость воздуха в сушильной камере – 0,25 м/с. Определено, что полученный при данном режиме продукт характеризуется наибольшим содержанием



**Рис. 3. Зависимости выхода (I) и среднего диаметра частиц сухого БЛК(II) от температуры**

сухих веществ 98,9 %, в том числе азотистых соединений 72,1 % и липидов 11,7 %, а его выход максимален и составляет 18,6 % от массы сырья.

В седьмой главе «Изучение кормовой и биологической ценности БЛК» исследованы общий химический состав полученных продуктов (табл. 3), показатели их качества, безопасности и биологическая ценность; определен срок хранения сухого БЛК.

Таблица 3

## Общий химический состав влажного и сухого БЛК

Объект исследования	Содержание, %				
	Влага	Сухие в-ва	Жир	Азотистые соедин-я	Мин-е в-ва
<b>Мембрана TruMem™ (диаметр пор 0,05 мкм)</b>					
<b>Влажный БЛК</b>	75,2±1,3	24,8±1,3	3,5±0,6	16,1±2,0	2,6±0,4
<b>Сухой БЛК</b>	1,5±0,6	98,5±0,6	12,5±1,1	68,8±3,4	12,2±2,5
<b>Мембрана CeRAM INSIDE® (отсечка 300 кДа)</b>					
<b>Влажный БЛК</b>	74,2±1,8	25,8±0,2	3,1±0,3	18,1±1,2	3,2±0,4
<b>Сухой БЛК</b>	1,6±0,5	98,4±0,5	12,6±1,2	70,2±2,9	12,7±1,9

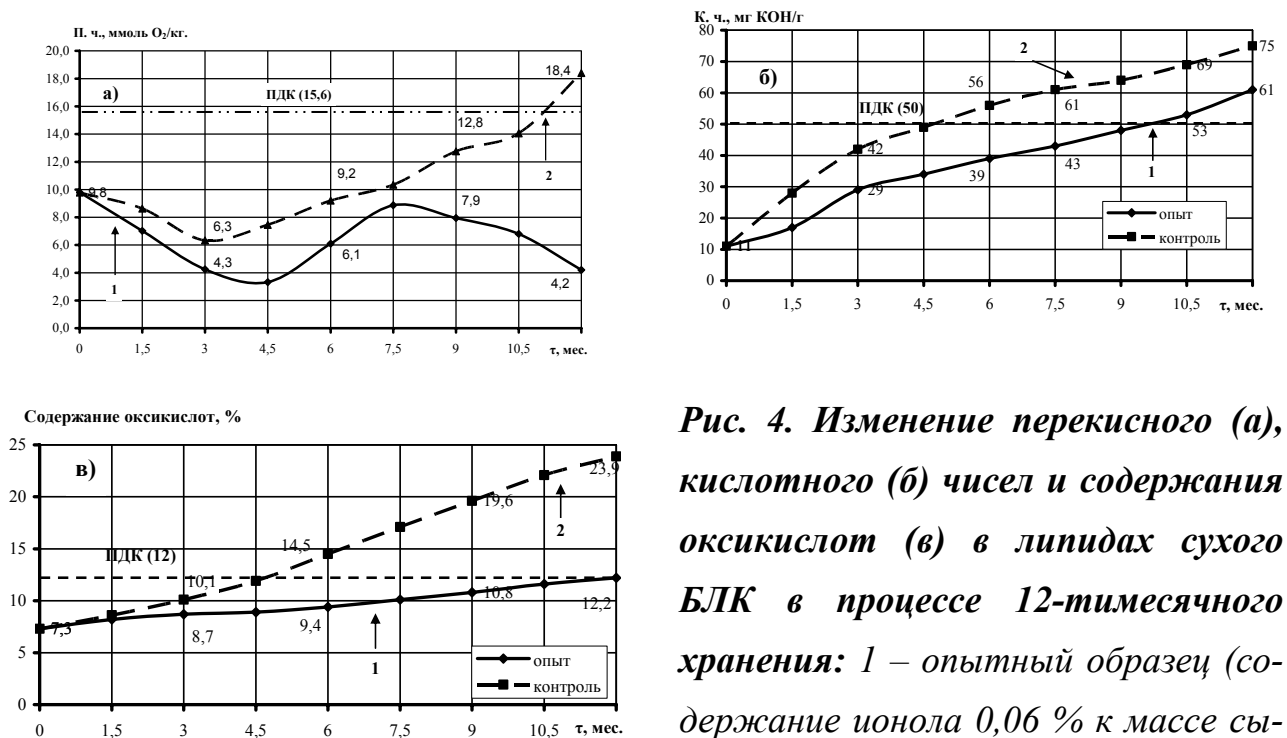
Сравнительными исследованиями качественных показателей липидов бульонов, влажных и сухих БЛК установлено, что в процессе концентрирования перекисное число липидов бульона увеличивается с 7,4 до 8,6 ммоль O<sub>2</sub>/кг, кислотное число – с 9,4 до 10,9 мг КОН/г, а процентное содержание оксикислот – с 5,0 до 5,8 %. В процессе сушки качество липидов снижается более значительно: в сухом БЛК перекисное число увеличивается с 8,6 до 10,8 ммоль O<sub>2</sub>/кг, кислотное - с 10,9 до 15,4 мг КОН/г, а содержание оксикислот – с 5,8 до 7,3 %. По всем контролируемым показателям качества и безопасности полученные БЛК удовлетворяют требованиям ВетПиН 13-5-01/0101, поэтому могут быть использованы в качестве кормовых продуктов.

Исследованиями аминокислотного состава белка полученных продуктов установлено, что они содержат все незаменимые аминокислоты и являются полноценными. Во влажном БЛК суммарное содержание незаменимых аминокислот составляет 20,6 % и на 3,0 % выше, чем в бульоне, при этом аминокислотный скор лизина составляет 80,9 % от рекомендуемой нормы, содержание остальных незаменимых кислот несколько ниже, но составляет не менее 51,4 %. В сухом БЛК содержание незаменимых аминокислот снижается на 1,5 % по сравнению с влажным, а заменимых – на 2,0 % и составляет 50,9 %. Отмечено,

что аминокислотный скор лизина остается высоким и составляет 78,1 % от нормы, рекомендуемой ФАО ВОЗ. Также установлено, что белковая часть БЛК содержит 21 – 22 % полипептидов с молекулярной массой 1000 – 1300 Да, способствующих полноценному развитию гидробионтов.

Исследованиями жирнокислотного состава липидов установлено, что во влажном БЛК присутствуют все характерные для рыбного сырья жирные кислоты, они содержат эссенциальных кислот 9,9 %, ПНЖК 32,0 %, в том числе биологически активных кислот  $\omega_3$  10,0 %. В сухом БЛК по сравнению с влажным отмечено уменьшение содержания ПНЖК на 8,2%, жирных кислот  $\omega_3$  – на 3,2 % и увеличение насыщенных на 4,5 %, что объясняется частичным окислением липидов в процессе сушки. Тем не менее, сухой БЛК, как и влажный, обладает высокой биологической ценностью, так как содержит ПНЖК 24,2 %, кислот  $\omega_3$  6,7 % и является полноценным по аминокислотному составу белка.

Исследованиями изменений химического состава сухого БЛК в процессе хранения установлено, что за 12 месяцев содержание в нем влаги увеличивается лишь на 3 % и продукт сохраняет свои органолептические показатели. Изучены изменения качественных показателей липидов в процессе хранения (рис. 4),



**Рис. 4.** Изменение перекисного (а), кислотного (б) чисел и содержания оксикислот (в) в липидах сухого БЛК в процессе 12-месячного хранения: 1 – опытный образец (содержание ионола 0,06 % к массе сырья); 2 – контрольный образец.

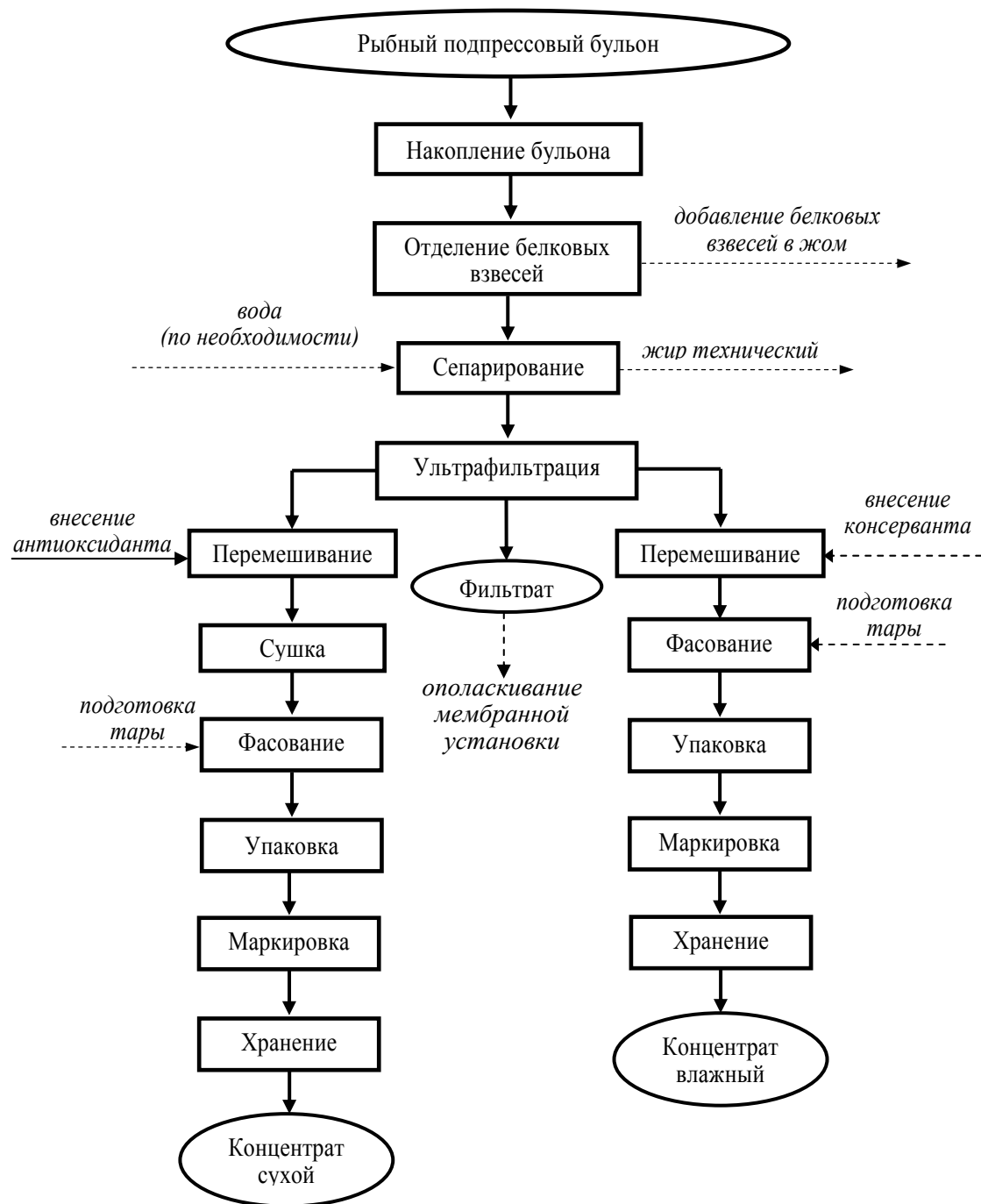
показавшие, что через 12 месяцев хранения качество липидов не соответствует требованиям ВетПиН 13-5-01/0101: кислотное число составляет 61 мг КОН/г, содержание оксикислот – 12,2 %. Основываясь на полученных данных, можно заключить, что срок хранения сухого БЛК должен составлять 9 месяцев.

**В восьмой главе «Оценка эффективности разработанной технологии»** представлены результаты апробации технологии влажного и сухого БЛК в производственных условиях в корпусе экспериментальных технологий ФГУП ВНИРО, результаты биологических испытаний сухого БЛК в составе стартового комбикорма на молоди осетровых рыб, рассчитана экономическая эффективность технологии сухого БЛК.

При апробации технологии из подпрессового бульона получены образцы влажного и сухого БЛК. Установлено, что выход влажного БЛК при использовании мембран Trumem<sup>TM</sup> составляет 30,2 %, при использовании мембран CeRAM INSIDE<sup>®</sup> - 26,0 %, а выход сухих БЛК, полученных сушкой влажных распылением, - 18,2 – 19,1 %. На основании проведенных исследований разработана схема технологического процесса получения БЛК (рис. 5). Исследованиями химического состава установлено, что во влажных БЛК по сравнению с сырьем содержание азотистых соединений увеличивается в 2,5 – 2,7 раза, а липидов – в 3,0 – 3,5 раза. В сухих БЛК по сравнению с влажными содержание азотистых веществ увеличивается в 3,8 – 3,9 раза, липидов – в 4 – 4,3 раза. Максимальные различия в показателях химического состава продуктов, полученных на стадии разработки технологии и при ее апробации составляли не более 2 %, что свидетельствует об ее пригодности для применения в промышленных условиях. На основании данных, полученных в результате контрольных замеров удельной производительности мембран CeRAM INSIDE<sup>®</sup> на воде, проведенных после их регенерации, было установлено, что степень регенерации мембран составляет 98,1 %. Таким образом, разработанная технология регенерации обеспечивает возможность их многократного использования в промышленных условиях.

Биологическими испытаниями сухого БЛК в составе комбикорма ОСТ-5 установлено, что его внесение в количестве 10 % взамен 10 % кормовой рыбной муки положительно влияет на развитие ранней молоди ленского осетра. За 30 суток выращивания в опытной группе наблюдалось увеличение выживаемости

на 3 % по сравнению с контрольной, при этом кормовые затраты снижались на 0,2 кг/кг массы, средняя масса молоди опытной группы увеличивалась на 0,23 г.



**Рис. 5. Схема технологического процесса получения БЛК**

Рассчитана экономическая эффективность технологии сухого БЛК. В качестве ведущего оборудования принималась серийная рыбомучная установка РМУ-5, дополненная ультрафильтрационной установкой, оборудованной мембранами CeRAM INSIDE<sup>®</sup>, и серийной дисковой распылительной сушилкой. Цена сухого БЛК составляла 30 руб./кг, муки – 25,5 руб./кг. Основные технико-

экономические показатели, рассчитанные с учетом капитальных затрат на закупку оборудования в размере 2999340 руб., представлены в табл. 4.

**Таблица 4**

**Финансово-экономические показатели технологии сухого БЛК**

Наименование показателя	Единица измерения	Значение
Объём продукции в натуральном выражении		
- кормовой муки	кг/год	243950
- сухого БЛК		57463
Себестоимость продукции	руб.	6345551
Прибыль чистая	руб.	1215589
Рентабельность	%	25,2
Срок окупаемости	Лет	2,5

Из табл. 4 видно, что технология экономически выгодна: срок ее окупаемости составляет 2,5 года и в 2 раза меньше предельно допустимого (5 лет).

**ВЫВОДЫ**

1. Обоснована и разработана безотходная и экологически чистая технология влажных и сухих белково-липидных концентратов, предусматривающая концентрирование рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации с использованием металлокерамических и керамических мембран и последующую сушку распылением, позволяющая получать продукты высокой кормовой и биологической ценности.
2. Изучены безопасность, общий химический состав, аминокислотный и жирнокислотный состав подпрессовых бульонов, особенностью которых является содержание полноценных по аминокислотному составу азотистых веществ до 6,7 % и липидов, характеризующихся наличием биологически активных ПНЖК кислот  $\omega_3$  до 18,9 % от суммы кислот, что свидетельствует о высокой кормовой и биологической ценности бульонов.
3. Обоснован выбор рациональной металлокерамической мембраны Trumem<sup>TM</sup> с диаметром пор 0,05 мкм и разработаны рациональные параметры технологии концентрирования бульонов: рабочее давление на входе в мембранный модуль 0,3 МПа, температура обрабатываемой жидкости 75 – 80 °С, продолжительность концентрирования - 3,25 часа, что позволяет увеличить содержание азотистых веществ во влажном БЛК в 2,1 раза, липидов – в 4,0 раза по сравнению с их содержанием в бульоне

4. Обоснован выбор рациональной керамической мембраны CeRAM INSIDE<sup>®</sup> с отсечкой 300 кДа и разработаны рациональные параметры технологии концентрирования подпрессовых бульонов: температура жидкости – 75 – 80 °С, принудительное увеличение трансмембранного давления от 0,05 до 0,25 МПа для поддержания постоянной удельной производительности мембран, равной 50 л/м<sup>2</sup>·ч, продолжительность процесса – 4,7 часа, что позволяет увеличить содержание азотистых веществ во влажном БЛК в 2,3 раза, липидов - в 3,1 раза по сравнению с их содержанием в бульоне. Установлено, что регенерацию мембран необходимо осуществлять при температуре 80 °С в две стадии, на первой из которых в течение 1/3 часа при давлении 0,1 МПа проводить их обработку 1%-ным раствором средства «Агросил-202», на второй – 4%-ным раствором «Агросил-102», при этом через 0,5 часа увеличить рабочее давление от 0,1 до 0,4 МПа и продолжить процесс в течение 35 – 40 минут, что позволяет восстановить удельную производительность мембран на 96 – 98 % от первоначальной.
5. Обоснован выбор способа сушки влажных БЛК распылением и установлены его рациональные параметры: температура воздуха на входе и выходе из сушильной камеры 240 и 95 °С, соответственно, окружная скорость распылительного диска сушилки – 135 м/с, скорость воздуха в сушильной камере – 0,25 м/с, обеспечивающие выход сухого БЛК в количестве 18 % от массы сырья с содержанием сухих веществ до 98,9 %.
6. Изучена безопасность, кормовая и биологическая ценность влажного и сухого БЛК. Установлено, что они содержат, соответственно, до 18,1 и до 70,2 % полноценных по аминокислотному составу азотистых соединений, включающих незаменимых аминокислот до 20,6 % от суммы аминокислот, а в состав липидов входит до 32,3 % ПНЖК от суммы жирных кислот, что свидетельствует о высокой кормовой и биологической ценности БЛК.
7. Обоснован срок хранения сухого БЛК, составляющий 9 месяцев. При этом кислотное число липидов составляет 48 мг КОН/г, процентное содержание оксикислот – 10,8 %, что соответствует требованиям ВетПиН 13-5-01/0101.
8. Биологическими испытаниями сухого БЛК, проведенными в составе стартового комбикорма, установлено, что его внесение в количестве 10 % взамен 10 % кормовой рыбной муки повышает эффективность выращивания молоди ленско-

го осетра: выживаемость особей опытной группы возрастает на 3 %, прирост живой массы – на 21,1 %, а кормовые затраты снижаются на 0,2 кг/кг по сравнению с контрольной.

9. На технологический процесс и готовую продукцию разработана и утверждена НД: на производство влажного БЛК - ТУ № 9280 - 030 - 00472124 - 05 «Концентрат белково-липидный кормовой» и «ТИ по изготовлению концентрата белково-липидного кормового» и проекты НД на получение сухого БЛК: ТУ № 9280 - 048 - 00472124 - 07 «Концентрат белково-липидный сухой кормовой» и «ТИ по изготовлению концентрата белково-липидного сухого кормового». Проверкой технологии БЛК в производственных условиях показана высокая воспроизводимость результатов научно-исследовательских работ на практике. Расчетом экономической эффективности определено, что срок окупаемости технологии сухого БЛК составляет 2,5 года, рентабельность выпуска продукции – 25,2 %.

#### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Боева Н.П., Бредихина О.В., **Бочкарёв А.И.**, Лялин В.А. Изучение возможности концентрирования рыбных подпрессовых бульонов на трубчатых керамических мембранах. // Научный журнал Вестник Астраханского государственного технического университета № 4, 2005, с. 74-77.
2. Боева Н.П., Бредихина О.В., **Бочкарёв А.И.** Концентрирование рыбных бульонов на металлокерамических мембранах способом ультрафильтрации. // Научный журнал Известия Калининградского государственного технического университета № 5, 2004. – с. 67-72.
3. Боева Н.П., Бредихина О.В., **Бочкарев А.И.** Переработка рыбных бульонов способом ультрафильтрации // Рыбная промышленность, 2005. № 4.
4. Боева Н.П., Бредихина О.В., **Бочкарев А.И.** Разработка технологии получения концентрата рыбного бульона с использованием мембранной техники. // Материалы III Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения». – М.: МГУПБ. 2004. – с. 277 - 279.
5. Боева Н.П., Бредихина О.В., **Бочкарев А.И.** и др. Изучение возможности концентрирования рыбных подпрессовых бульонов способом ультрафильтрации на металлокерамических мембранах. // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.- М.: ВНИРО.- т. 143. 2004.– с. 195 - 200.
6. Боева Н.П., Бредихина О.В., Бредихин С.А., **Бочкарев А.И.** К вопросу об утилизации вторичных сырьевых ресурсов рыбной отрасли. // Прикладная биохимия и технология гидробионтов: Труды ВНИРО.-М.: ВНИРО.- Т. 143. 2004.– с. 201 - 203.

7. Боева Н.П., Кузина Ж.И., **Бочкарев А.И.** Отработка режимов регенерации керамических мембранных элементов после концентрирования рыбных подпрессовых бульонов – Материалы V-ой международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» - М., МГУПБ, 2006 г., с. 64 - 65
8. **Бочкарев А.И.** Изучение показателей качества и безопасности белково-липидного концентрата, полученного способом ультрафильтрации – Материалы первой международной научно-практической конференции «Повышение эффективности использования водных биологических ресурсов мирового океана», М., ВНИРО, 2006., — с. 169 - 171
9. **Бочкарев А.И.** Рациональные параметры сушки БЛК // Рыбпром, № 2, 2007, с. 27 - 28
10. Бредихина О.В., Боева Н.П., **Бочкарев А.И.** Ресурсосберегающая технология переработки рыбных бульонов. // Повышение энергоэффективности техники и технологий в перерабатывающих отраслях АПК. Сборник научных трудов МГУПБ. М.: МГУПБ, 2004. – с. 49 -50.
11. Бредихина О.В., Боева Н.П., Бредихин С.А., **Бочкарев А.И.** Технология баромембранного разделения ВБЛР. // Рыбная промышленность, № 4, 2005, с. 24.
12. Бредихина О.В., **Бочкарёв А.И.** Перспективы модернизации технологических процессов рыбоперерабатывающей отрасли. // Тез. докл. научно-практической конференции "О приоритетных задачах рыбохозяйственной науки в развитии рыбной отрасли России до 2020 года". - М.: ВНИРО, 2004. – с. 142 - 143.
13. Бредихина О.В., **Бочкарёв А.И.** Повышение эффективности использования вторичных сырьевых ресурсов. // Тез. докл. II международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» М.: МГУПБ, 2003. – с. 118.
14. Бредихина О.В., **Бочкарёв А.И.**, Боева Н.П. и др. Использование вторичных сырьевых ресурсов при переработке рыбного сырья. // Материалы V Международной научно-технической конференции «Пища, экология, человек» М.: МГУПБ, 2003. – с. 94.
15. Бредихина О.В., **Бочкарев А.И.**, Боева Н.П. и др. Концентрирование рыбных бульонов на металлокерамических мембранах способом ультрафильтрации. / Тез. докл. Международной научной конференции «Инновации в науке и образовании – 2003» Калининград.: КГТУ, 2003.
16. Бредихина О.В., Бредихин С.А., **Бочкарёв А.И.** Реологические характеристики водно-белково-липидного раствора рыбоперерабатывающих предприятий. //Хранение и переработка сельхозсырья, 2005, № 7. с. 57-59.
17. Патент РФ на изобретение № 2232522 «Способ производства сухого концентрата рыбного белка из бульона» (Боева Н.П, Бредихина О.В., **Бочкарев А.И.**, Шкода Е.Н.; опубл. 20.07.2004, бюл. № 20).