

Daniela SZANIAWSKA¹, Konrad ĆWIRKO², Urszula GABRIEL-PÓŁROLNICZAK², Marcin SOBÓL³

e-mail: d.szaniawska@am.szczecin.pl

¹ Instytut Inżynierii Transportu, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny Transportu, Akademia Morska, Szczecin² Katedra Fizyki i Chemii, Wydział Mechaniczny, Akademia Morska, Szczecin³ Centrum Bioimmobilizacji i Materiałów Opakowaniowych, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Techniczny, Szczecin

Separacja białka i produktów hydrolizy białka z odpadowych solanek z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran ceramicznych i wielostopniowego systemu membranowego

Wstęp

Podstawową zaletą zastosowania procesów membranowych do oczyszczania zużytych solanek powstających w przetwórstwie ryb jest możliwość jednoczesnej regeneracji solanki w celu zawrócenia do procesu technologicznego oraz odzysku koncentratu rybnych protein i produktów hydrolizy białka, który może stanowić surowiec wtórny.

Z uwagi na to, że zużyte solanki zawierają stałe części ryb, substancje tłuszczowe, białka, niebiałkowe związki amonowe, sole mineralne, głównie NaCl, zanieczyszczenia na różnym poziomie rozdrobnienia, skuteczna technologia regeneracji solanki powinna składać się z co najmniej kilku zintegrowanych procesów jednostkowych.

Wcześniejsze prace nad zastosowaniem membran ceramicznych do oczyszczania zużytych solanek w procesie filtracji połączonym z ultrafiltracją wykazały, że membrany o *cut-off* 150 kDa zatrzymują w wysokim stopniu tłuszcze (powyżej 90%) oraz białko ogólne na poziomie do 50% [Kuca i Szaniawska, 2009a,b; Kuca i Szaniawska, 2010; Szaniawska, 2013; Szaniawska i in., 2013].

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu separacji białka i produktów hydrolizy białka z odpadowych solanek przemysłowych z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran ceramicznych i zintegrowanego systemu membranowego złożonego z filtracji wstępnej oraz dwuetapowej ultrafiltracji z zastosowaniem membran o różnej rozdzielczości w zakresie 300÷50 kDa. Celem pracy była ocena zakresu mas molowych protein i produktów hydrolizy białka zatrzymywanych przez badane membrany.

Badania doświadczalne

Materiały

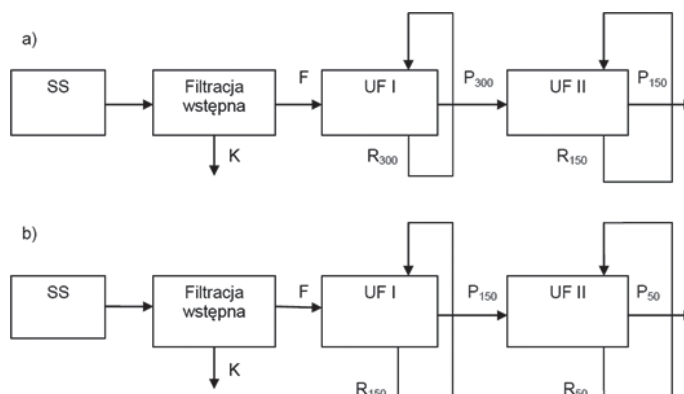
Ultrafiltracji poddawano solanki przemysłowe z zakładu przetwórstwa rybnego o średniej zawartości głównych składników: 21,9 g/kg, 12,2 g/dm³, 13,5 % mas., odpowiednio tłuszczów, białka i NaCl oraz *pH* 6,8.

Aparatura i metodyka

Badania wykonano w wielokolaboracyjnej instalacji membranowej z rurowymi membranami ceramicznymi o *cut-off* 300, 150 i 50 kDa w ustalonych warunkach procesowych: ciśnienie transmembranowe, TMP = 0,06 MPa, prędkość nadawy, CFV = 5 m/s, temperatura 20°C. Zastosowano przemysłowe, 23-kanalowe membrany ceramiczne o powierzchni filtracji 0,35 m². Proces separacji zrealizowano dwukrotnie z zastosowaniem 3-etapowego zintegrowanego układu membranowego.

W teście pierwszym, w etapie pierwszym solankę przemysłową SS poddano filtracji z zastosowaniem filtrów workowych 1 μm. Następnie filtrat F skierowano do procesu ultrafiltracji UFI z zastosowaniem membrany ceramicznej 300 kDa. Permeat P₃₀₀ uzyskany na tym etapie był nadawą w procesie ultrafiltracji UFII przez membranę 150 kDa (Rys. 1a).

W teście drugim zastosowano membrany na etapie UFI membranę 150 kDa, a na etapie UFII membranę 50 kDa (Rys. 1b). Procesy UFI i UFII realizowano w przepływie krzyżowym (*cross flow*). Analizowano wydajność i selektywność membran ceramicznych. Wydajność membran charakteryzowano za pomocą objętościowego strumienia per-



Rys. 1. Schemat dwustopniowej ultrafiltracji solanki przemysłowej z zakładu A; a) Filtracja wstępna – 1 μm, UF I – 300 kDa, UF II – 150 kDa; b) Filtracja wstępna – 1 μm, UF I – 150 kDa, UF II – 50 kDa

meatu J_V [m³/m²s], a selektywność za pomocą stopnia zatrzymywania białka ogólnego R_B [%].

Etapy ultrafiltracji UFI i UFII realizowano w trybie półzamkniętym z ciągłym zawracaniem retentatu i ciągłym odprowadzaniem permeatu.

W czasie długoterminowych testów ultrafiltracyjnych (20÷75 min.) określano J_V , mierząc objętość permeatu V_p , dm³/h oraz pobierano próbki roztworów przed procesem i po procesie ultrafiltracji.

W pobranych próbkach oznaczano zawartość azotu całkowitego metodą Kjeldahla, TKN, a następnie obliczano zawartość białka ogólnego w retencie C_{BR} i permeacie C_{BP} , w celu obliczenia współczynnika retencji, $R_B = 1 - C_{BP}/C_{BR}$.

Próbki solanki surowej, SS, oraz permeatów, P₃₀₀, P₁₅₀ i P₅₀ poddano również analizie z zastosowaniem HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*) w celu określenia zakresów mas molowych białka i produktów hydrolizy białka zatrzymywanych w każdym etapie procesu ultrafiltracji UFI i UFII.

Schematy realizacji dwustopniowego procesu ultrafiltracji zintegrowanego z filtracją wstępną przedstawiono na rys. 1.

Wyniki i ich analiza

Wybrane wyniki badań doświadczalnych zestawiono w tab. 1.

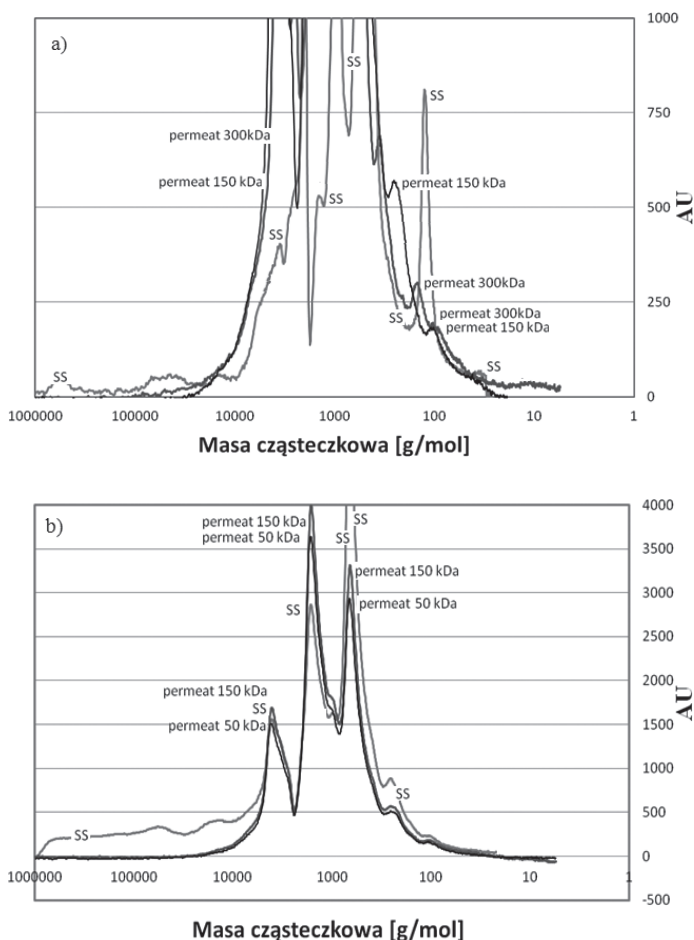
Tab. 1. Zestawienie wybranych wyników dwustopniowej ultrafiltracji solanek przemysłowych; instalacja pilotowa; TMP 0,06 MPa; CFV 5 m/s; T 20°C

Cut-off membranowy, kDa	Czas UF, τ, min	V_p , dm ³ /h	J_V , m ³ /m ² s	Współczynnik retencji białka, R_B	Średnie <i>pH</i> permeatu	Średnie przewodnictwo permeatu, mS/cm	Stężenie NaCl w permeacie, % mas.
300	40	22,6	1,8·10 ⁻⁵	0,61	6,6	180	14,6
150	20	16,3	1,3·10 ⁻⁵	0,60	6,8	161	12,4
150	75	9,5	0,76·10 ⁻⁵	0,48	7,0	175	14,1
50	45	6,4	0,51·10 ⁻⁵	0,35	7,1	169	13,4

Jak wynika z tab. 1, permeaty po procesie ultrafiltracji charakteryzuje średnia wartość pH w zakresie 6,6–7,1 oraz średnia zawartość NaCl w zakresie 12,4–14,6%. Współczynnik retencji białka ogólnego, wyznaczony w oparciu o pomiar TKN (azot ogólny *Kjeldahla*), uzyskany w procesie dwustopniowej ultrafiltracji wynosi 0,61 i 0,60 dla testu z zastosowaniem membran 300 i 150 kDa oraz 0,48 i 0,35 dla testu z zastosowaniem membran 150 i 50 kDa.

Wykonano także jakościową analizę mas molowych protein i produktów hydrolizy białka z zastosowaniem HPLC dla solanki surowej, SS oraz permeatów, P_{300} , P_{150} i P_{50} po procesach ultrafiltracji z zastosowaniem membran 300, 150 oraz 50 kDa dla I i II etapu ultrafiltracji solanek z zakładu przetwórstwa rybnego.

Badania z zastosowaniem HPLC wykonane zostały *Centrum Bioimobilizacji i Materiałów Opakowaniowych, Wydziału Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie*. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Analiza jakościowa mas molowych protein i produktów hydrolizy białka z zastosowaniem HPLC; a) ultrafiltracja szeregowo solanki z zastosowaniem membran o $cut-off$ 300 i 150 kDa; b) ultrafiltracja szeregowo solanki z zastosowaniem membran o $cut-off$ 150 i 50 kDa

Z analizy chromatogramów przedstawionych na rys. 2 wynika, że w solance surowej SS zawarte są białka i produkty hydrolizy białka o bardzo szerokim zakresie mas molowych, od 1000 kDa do 100 Da, w większym i mniejszym stężeniu. W permeatach P_{300} , P_{150} obecne są białka i produkty hydrolizy białka w wyraźnie węższym zakresie mas molowych, od ok. 10 kDa do 100 Da. W permeatach P_{150} i P_{50} obecne są białka i produkty hydrolizy białka w nieco węższym zakresie mas molowych, od ok. 5 kDa do 100 Da. Zarówno w solance surowej, SS jak i permeatach po ultrafiltracji, P_{300} , P_{150} , P_{50} w przeważającej ilości obecne są białka i produkty hydrolizy białka o masach molowych w zakresach od ok. 10000 do 1000 Da oraz 1000–100 Da.

Zastosowane w badaniach membrany o rozdzielczości w zakresie 300–50 kDa zatrzymują całkowicie białka i produkty hydrolizy biał-

ka o masach molowych powyżej 10 kDa i obniżają zawartość białek i produktów hydrolizy białka o masach molowych w zakresie 10 000 do 100 Da, na poziomie, który charakteryzuje współczynnik retencji białka ogólnego $R_B = 0,35 \pm 0,61$ (Tab. 1).

Wyniki uzyskane w badaniach z zastosowaniem membran 300, 150 i 50 kDa wskazują, że wszystkie trzy membrany z punktu widzenia zatrzymywania białka i produktów hydrolizy białka zachowują się podobnie i potwierdzają wnioski dotyczące wyboru membrany o rozdzielczości 150 kDa do głównego etapu zintegrowanej technologii regeneracji zużytych solanek wynikające z wcześniejszych badań [Kuca i Szaniawska, 2009a,b; KUCA i Szaniawska, 2010; Szaniawska, 2013; Szaniawska i in., 2013].

Wnioski

Badania wykonane w układzie filtracji wstępnej połączonej z dwustopniową ultrafiltracją z zastosowaniem zużytych solanek z przetwórstwa ryb wykazały, że membrany 300, 150 użyte w pierwszym etapie (UFI) oraz 150 i 50 kDa wykorzystane drugim etapie ultrafiltracji (UFII) zatrzymują białko ogólne w stopniu, który charakteryzuje współczynnik retencji białka ogólnego R_B w zakresie 60–40%.

Z chromatograficznej analizy jakościowego oznaczania mas molowych białka i produktów hydrolizy białka wynika, że badane membrany 300, 150 i 50 kDa zatrzymują całkowicie białka i produkty hydrolizy białka o masach molowych w szerokim zakresie od ok. 1000 do 10 kDa.

W permeatach po procesie ultrafiltracji z zastosowaniem membran o rozdzielczości 300, 150 i 50 kDa występują piki charakteryzujące produkty hydrolizy białka o masach molowych z zakresu 10 do 0,1 kDa, co świadczy o niezupełnym zatrzymywaniu produktów hydrolizy białka i potwierdza wniosek wynikający z analizy fizykochemicznej zawartości białka ogólnego.

Z jakościowej analizy HPLC wynika również, że białka i produkty hydrolizy białka zatrzymywane są w nieco większym stopniu, w etapie pierwszym, UFI, co także potwierdzają wyniki analizy fizykochemicznej zawartości białka ogólnego w permeatach i retentatach po ultrafiltracji wykonanej w oparciu o TKN.

Wyniki przeprowadzonych badań uzasadniają wybór membrany o rozdzielczości 150 kDa jako odpowiedniej do zastosowania w głównym etapie zintegrowanej technologii membranowej do regeneracji zużytych solanek z przetwórstwa ryb w celu jednoczesnego oczyszczenia solanki i wydzielenia produktów hydrolizy białka.

W kolejnym etapie zintegrowanej technologii niezbędne będzie zastosowanie membran o niższym $cut-off$, z zakresu poniżej 50 kDa, w celu zatrzymania produktów hydrolizy białka o niskich masach molowych.

LITERATURA

- KUCA M., Szaniawska D., 2009a. Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing. *Desalination*, **241**, 227-235. DOI:10.1016/S0011-9164(01)00423-4
- KUCA M., Szaniawska D., 2009b. Ultrafiltracja odpadowej solanki z przetwórstwa ryb. *Inż. Ap. Chem.*, **48**, nr 5, 60-61
- KUCA M., Szaniawska D., 2010. *Skuteczność regeneracji odpadowej solanki z przetwórstwa ryb z zastosowaniem membran ceramicznych* [w:] Konieczny K. (red.), Korus I. (red.), Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Gliwice
- Szaniawska D., 2013. *Zastosowanie membran nieorganicznych w gospodarce wodno-ściekowej zakładów przemysłowych*. Rozdz. 4 [w:] Szaniawska D. Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przetwórstwa rybnego. Wyd. ADVSEO, Szczecin (ISBN 9788393463817)
- Szaniawska D., Ćwirko K., Gabriel-Pórolniczak U., Szmukała M., 2013. Ultrafiltration of waste brine generated by fish meal industry. *Inż. Ap. Chem.*, **52**, nr 5, 479-480

Praca została wykonana w ramach grantu nr N N 523 740840 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.