
О ПРИРОДЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ

Н.В. Горячий, А.А. Свитцов, М.М. Марданян, Г.Н. Румянцева^{)}, О.А. Варфоломеева^{*)}*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

^{*)} МГУ прикладной биотехнологии

Статья посвящена анализу природы гелевых отложений на поверхности мембраны, образующихся в процессе концентрирования пектинового экстракта. Для проведения поисковой работы была использована мембрана из полисульфонамида с отсечкой по молекулярной массе 150 кД. Из рассмотренных ферментных препаратов лучшие результаты показали ферментные препараты ВИС и БЦ. Сделаны рекомендации по использованию ферментов для регенерации мембран.

Ключевые слова: пектин, ультрафильтрация, мембрана, загрязнения, ферменты.

The article is devoted to the analysis of a nature gel layer on a surface of the membrane, formed in the concentration process of pectin extract. For realization of search work there was used a polysulfone membrane (MWCO 150 kD). From the considered enzyme preparations the best results have shown enzyme preparations ВИС and БЦ. Recommendations for use of enzymes for regeneration of membranes were made.

Keywords: pectin, ultrafiltration, membrane, fouling, enzymes.

Отсутствие на территории стран СНГ функционирующих предприятий по выпуску пектина придаёт разработке энергосберегающей технологии его производства особое значение. По данным публикации [1] потребление пектина в России растет и прогнозируется дальнейший устойчивый рост его потребления. Результаты проведенных маркетинговых исследований показывают, что российский рынок пектинов растет на 30-50 % в год, и при сохранении тех же темпов роста емкость рынка пектинов составит к 2005 году 2-2,5 тыс. тонн в год.

Главным звеном в бесспиртовой технологии производства пектина является применение селективно проницаемых мембран в процессе концентрирования и очистки пектиновых экстрактов. Эффективность применения мембран в производстве пектина представлена в работах [2,3].

При проведении концентрирования пектиновых экстрактов на поверхности мембраны происходит образование слоя гелевых отложений, что влечёт за собой уменьшение производительности мембраны. Для восстановления пропускающей способности мембраны необходимо проводить её регенерацию.

Регенерация мембран является неотъемлемым элементом при осуществлении любого мембранного процесса. Если говорить об ультрафильтрации с применением полимерных мембран независимо от их конфигурации, будь то пластинчатые, трубчатые, полволоконные или другие, то регенерация в данном случае связана прежде всего с восстановлением производительности мембран в процессе мембранного цикла концентрирования или после него. Причем речь идет о восстановлении той доли проницаемости, которая уменьшается вследствие закупорки, засорения пор мембран, образования отложений различной природы на их поверхности, в отличие от уменьшения пропускной способности мембран вследствие необратимой усадки пор под действием градиента давления. О том, что данный вопрос достаточно сложен и важен, свидетельствует большое количество публикаций на эту тему, особенно патентов зарубежных стран.

В конечном итоге эффективность регенерации определяет срок службы мембран в установках ультрафильтрации, а, следовательно, и экономику проведения мембранного процесса. Анализ литературных данных показывает, что регенерация мембран может проводиться

двумя способами: физическим и химическим. Физические методы в отличие от химических являются в большей степени универсальными, последние же более индивидуальны и определяются прежде всего химическим составом и природой веществ, присутствующих в разделяемом растворе, а также природой материала мембраны.

Мембраны, используемые в процессе ультрафильтрации, как правило, получены на основе полимеров, отличающихся природой образующих их полимеров и строением. Однако, таким мембранам присущи в той или иной степени общее свойство гидрофильности из-за полярности материала, которая вместе с регулируемой пористостью и размером пор обеспечивает необходимую полупроницаемость, т.е. селективность по конкретным растворённым веществам. Растворителем этих веществ обычно является вода, гидратирующая их. Поэтому снижение проницаемости полимерной мембраны вызывается не только механической закупоркой её пор, но и хемосорбцией в результате взаимодействия полярных растворённых соединений в регентате с полярной матрицей фильтра. В силу указанного механизма сорбции химическая регенерация мембран, несмотря на свою специфичность, предопределяет также и некоторые общие подходы, позволяющие разрушать химические связи сорбированного вещества с мембраной на поверхности или в порах, т.е. растворять первые и не вступать во взаимодействие с мембраной.

Методы химической очистки особенно важны для борьбы с забиванием мембран. Целый ряд химических реагентов используется в индивидуальном виде и в различных комбинациях. В зависимости от химической устойчивости мембран особенно важно правильно выбрать концентрацию очищающего агента (например, активного хлора), а также время очистки. Полный список таких реагентов дать затруднительно, поэтому обычно выделяют следующие классы таких веществ [4]:

- кислоты – сильные (например, фосфорная) или слабые (например, лимонная);
- щелочи (гидроксид натрия);
- ферменты;
- комплексообразователи (этилендиаминотетрауксусная кислота);

- дезинфицирующие вещества (H_2O_2 и $NaOCl$).

Данная экспериментальная работа является частью исследовательских изысканий по разработке мембранной технологии пектина, в части процесса регенерации мембран. Восстановление пропускающей способности мембран сильносдействующими агентами (кислотами и щелочами) не всегда приводит к желаемой степени регенерации, кроме того, для применения кислот и щелочей необходимо кислотно- и щелочеустойчивое оборудование и соблюдение жёстких мер требований безопасности. Рассматривая вопрос о регенерации мембран в процессе обработки пектиносодержащих растворов, необходимо отметить имеющиеся результаты работ, затрагивающие проблему регенерации мембран ферментами.

В работе [5] для восстановления производительности мембран после работы с пектиносодержащими растворами для обработки рабочей поверхности применялись смеси минеральных кислот и щелочей и ферментов. Для этого был отработан метод многостадийной регенерации, результатом которого было восстановление производительности мембраны до 98 % от её первоначальной проницаемости. Более подробно процедура регенерации отражена в табл. 1.

Сочетание 0,5% раствора щелочи и водорастворимых полимеров для промывки мембран при работе с пектиновыми экстрактами даёт хороший результат, что показано в работе [6].

Разрушение пектиновых отложений с помощью ферментов, предварительно иммобилизованных на мембране, предлагается в работе [7]. До начала рабочего цикла в ёмкость исходного раствора мембранной установки помещают рассчитанное количество ферментного препарата. Нагнетающий насос установки в течение 5 минут работает в режиме «на себя», в результате чего ферменты сорбируются на рабочей поверхности мембраны. По истечении указанного времени установка переключается на рабочий режим. В результате проведенной работы показано, что производительность мембраны с иммобилизованными на ней ферментами выше, нежели без них при тех же качественных показателях фильтрата.

Таблица 1. Постадийная регенерация мембраны

Цикл промывки	Производительность мембраны, л/м ² ч	Степень регенерации мембраны, %
1 цикл		
Раствор фермента	42,48	38
Раствор кислоты	61,06	55
Раствор щёлочи	92,92	83
2 цикл		
Раствор фермента	84,96	76
Раствор кислоты	92,29	83
Раствор щёлочи	108,85	98

Целью данной работы был поиск природы загрязнений мембраны для выбора регенирующего агента для её восстановления. Исходным сырьём для производства высокоэтерифицированного пектина являются яблочные выжимки. Химический состав выжимок зависит от сорта яблок, времени сбора плодов и условий их хранения. При переработке яблочных выжимок на пектин происходит купажирование сырья и получаемый экстракт, как правило, имеет постоянный состав. В состав экстракта входят целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, белок, низкомолекулярные органические вещества, минеральные элементы.

Для определения классов веществ, образующих гелевые отложения на поверхности мембран целесообразно использовать ферментные препараты, обладающие специфичностью действия. Специфичность – важнейшее биологическое свойство ферментов, которое характеризует их способность катализировать определенные типы превращений тех или иных субстратов. Фермент может катализировать более одного типа превращений, например, карбогидразы катализируют как гидролиз полисахаридов, так и перенос гликозильных остатков на углеводные субстраты. Многофункциональность ферментов и, как следствие, поливариантность протекания однотипных превращений, лежат в основе экономической организации биохимических процессов. Подбор ферментов для регенерации мембран был основан исходя из компонентного состава исходного пектинового экстракта.

Современная классификация ферментов делит их на шесть классов по типу катализируемых реакций. Деление внутри классов основано на более подробной характеристике катализируемой реакцией и ее субстратной специфичности. Рассматриваемые ферменты относятся к классу гидролаз и лиаз. Гидролазы катализируют реакции расщепления полимеров с участием воды. Лиазы – катализируют разрыв связей С-С, С-О, С-N и некоторых других путем элиминирования соответствующей молекулы, а также деградируют пектиновые вещества [8].

В работе использовалось 6 коммерческих ферментных препаратов различного действия одинаковой степени очистки, для выяснения характера загрязнения мембран:

- ВИС – комплекс пектолитических ферментов;
- БЦ, ЦК, ЦВ – карбогидраза (целлюлаза, гемицеллюлаза, β-глюкозидаза);
- ПР – протеаза, амилаза;
- ФЛ – лиаза.

Методически работа была выполнена следующим образом. Сухие яблочные выжимки, соответствующие ТУ 10.963.27-91 «Выжимки яблочные сушеные», были промыты с целью удаления водорастворимых балластных соединений и избежания попадания их в экстракт в дистиллированной воде, после чего был проведен гидролиз протопектина. Гидролизующими агентами выступали ферментные препараты карбогидразы и протопектиназы. С целью более полного извлечения пектина была проведена дополнительная стадия экстракции пектина дистиллированной водой. Удаление взвешенных соединений было проведено на намывном фильтре.

Концентрирование экстракта было осуществлено на мембране из ароматического полисульфонамида, обладающей селективностью 90 % по гаммаглобулину (150 кД). Концентрирование и диафильтрация экстрактов была проведена на аппарате с турбулизирующим диском марки АММ 270/10К, конструкция и принцип которого

описаны в работе [9]. Диаметр рабочей площади мембраны в аппарате 270 мм.

До начала работ по концентрированию пектинового экстракта была измерена исходная производительность мембраны при условиях, рекомендованных предприятием-производителем мембраны.

По окончании концентрирования экстракта производительность мембраны составляла всего лишь 1% от исходной. Для проведения работы по восстановлению производительности мембраны после рабочего цикла концентрирования и диалфильтрации пектинового экстракта была аккуратно изъята мембрана, таким образом, чтобы не повредить сформировавшийся на ней слой гелевых отложений. Из загрязненной мембраны были вырезаны куски мембраны с диаметром, подходящим для применения в мембранной ячейке, показанной на рис. 1.

Лабораторная мембранная ячейка состоит из цилиндрического корпуса 1, выполненного из нержавеющей стали, крышки ячейки 2, соединения которой обеспечивают герметичность рабочей камеры ячейки. Крышка ячейки снабжена отверстием в центре для проведения вала мешалки 7, приводимой в движение электродвигателем 6. Зажимным кольцом 8 к корпусу ячейки притягивается нижняя часть ячейки, представляющая собой воронку с каналом отвода пермеата, выполненную из нержавеющей

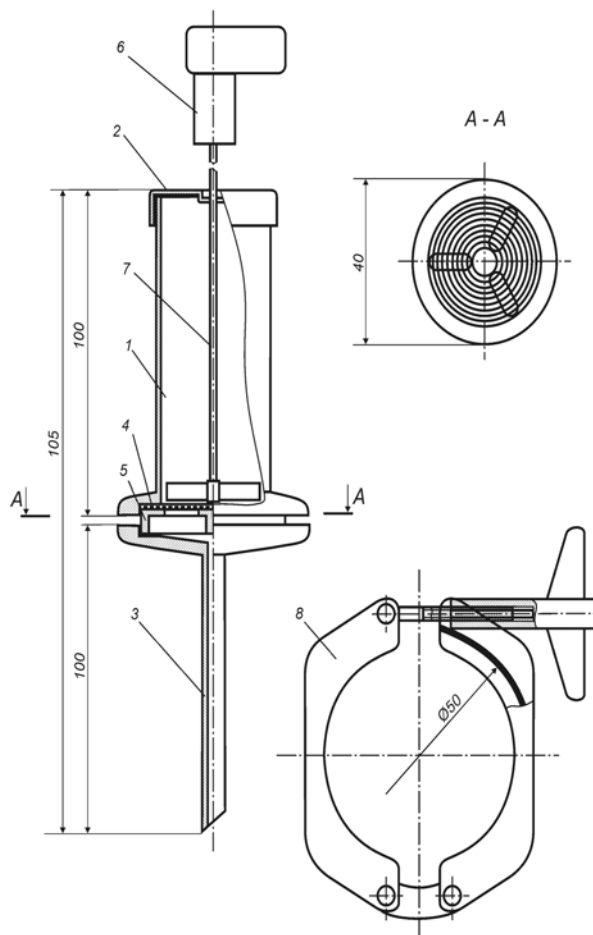


Рис. 1. Мембранная ячейка для проведения эксперимента:

1 – корпус; 2 – крышка; 3 – канал отвода пермеата; 4 – мембрана; 5 – подложка; 6 – электродвигатель; 7 – мешалка; 8 – зажимное кольцо.

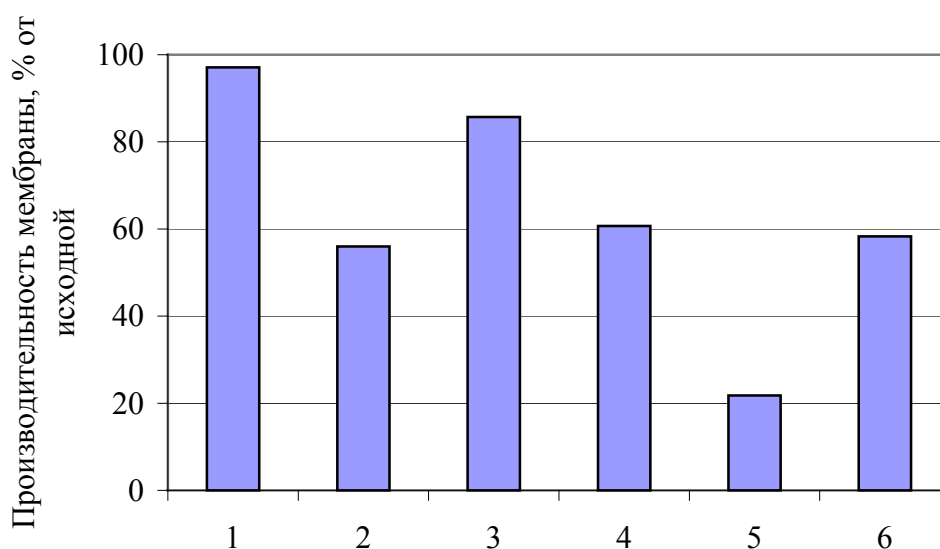


Рис. 2. Восстановление производительности мембраны после регенерации 1-ными растворами ферментов: 1 – ВИС, 2 – ЦВ, 3 – БЦ, 4 – ЦК, 5 – ПР, 6 – ФЛ.

стали, показана рисунке под номером 3. Между рабочим корпусом ячейки и её пермеатоотводящей частью зажата перфорированная тефлоновая подложка 5, на которой размещена мембрана 4.

Вырезанные части мембран были помещены в 1-%ные водные растворы промышленно освоенных ферментных препаратов следующих марок: ВИС, ЦВ, БЦ, ЦК, ПР и ФЛ. По истечении 3 часов мембрана была промыта водой и замерена производительность мембран. Для получения достоверных данных была проведена серия экспериментов. Полученные среднеарифметические значения по восстановлению производительности приведены на рис. 2.

Различие в действии карбогидразных ферментных препаратов объясняется способом получения, активностью и субстратной специфичностью. Ферментный препарат БЦ обладает низкой сопутствующей активностью, а основная активность выше, по сравнению с другими препаратами карбогидразного действия.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что основной вклад в формирование гель-слоя вносят пектиновые вещества, а так же целлюлоза. Для регенерации мембран целесообразно применять мощую композицию, содержащую ферментные препараты пектолитического и карбогидразного действия.

Литература

1. Тертерян Р. Рынок пищевых пектинов. // *Российский продовольственный рынок*. 2003, №1 (44), с.65-67.
2. Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А. Способ концентрирования пектиновых экстрактов методом ультрафильтрации. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мембраны - 98». Москва, 1998, с.161.
3. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. *Пектин: химия, технология, применение*. М.: РАТН ИЭЧ. - 1995.
4. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. - 1999.
5. U. Merin, I. Shomer. Ultrafiltration performance of heat-treated shamouti orange [*Citrus sinensis* (L.) osbeck] juice. // *J. Agric. Food Chem.* 1999, №47, p.2617-2622.
6. W.C.Tzeng, R.R.Zall. Polymers decrease cleaning time of an ultrafiltration membrane fouled with pectin. // *J. Food Sci.* 1990, V.55, №3, p. 873-874.
7. A.R. Szaniawski, H.G.Spencer. Effects of pectin concentration and crossflow velocity on permeability in the microfiltration of dilute pectin solutions by macroporous titania membranes containing immobilized pectinase. // *Biotechnol. Prog.* 1996, №12, p. 403-405.
8. Кислухина О.В. Ферменты в производстве пищи и кормов. М.: ДеЛи. – 2002.
9. Свитцов А.А., Одинцов Р.А., Молотков А.В. Новые технические решения по снижению влияния концентрационной поляризации на мембранное разделение. // *Крит. технол. Мембраны*. 2001, №10, с.25-29.