

УДК: 637.5.637.513

Ощипок І. М.,
д.т.н., проф., завідувач кафедри харчових технологій, Львівський торговельно-економічний
університет, м. Львів

МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ КОЛАГЕНВМІСНОЇ СИРОВИНИ З М'ЯСНИХ ВІДХОДІВ

Анотація. У статті розглянуто технологічні схеми отримання колагенових мас з нетрадиційної м'ясної сировини за конфігурування конкретного виробництва. Описано формалізоване функціонування заданої технології на основі методів математичного моделювання. За допомогою математичної моделі проведений розрахунок режимних параметрів дифузійних процесів для одержання дисперсних систем на основі колагенових білків тваринних тканин шляхом ферментативного гідролізу баластних біополімерів і подальшого отримання їх з подрібнених субстратів. Під час виконання конкретної ділянки досліджень за базове було взято рівняння теплопровідності в діапазоні 37–40 °С. Водночас спиралися на припущення, що подрібнені компоненти суміші в дисперсії мають сферичну геометричну форму. Ступінь видалення домішок у вигляді баластних білкових фракцій як головний показник якості отримуваного колагенового напівфабрикату визначає оптимізаційну задачу: отримати максимальний масовий вихід очищених колагенових фракцій за мінімальний час із заданими рівнем якості та ступенем очищення. Запропонований підхід дозволяє реально керувати технологічним процесом під час отримання якісного продукту і реалізувати економічно доцільні технології.

Ключові слова: відходи, м'ясна сировина, колаген, математична модель, технологія, фермент.

Oshchypok I. M.,
Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Food Technologies, Lviv University of
Trade and Economics, Lviv

MODELING AND OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF OBTAINING OF COLLAGENCONTAINING RAW MATERIALS FROM MEAT WASTE

Abstract. The article considers the technological schemes of obtaining of collagen mass from non-traditional meat raw materials when configuring a particular production. Described formalized functioning of the preset technology on the basis of mathematical modeling methods. On the basis of the mathematical model implemented the calculation of regime parameters of diffusion processes for production of particulate systems on the basis of collagen proteins of animal tissues by the enzymatic hydrolysis of ballast biopolymers and their further receiving from crushed substrates. During the execution of a specific area of research as basal was taken the equation of heat conductivity in the range of 37-40 °C. At the same time, the author relied on the assumption that the crushed components of the mixture in the dispersion have a spherical geometric shape. The degree of removal of impurities in the form of ballast protein fractions, as the main indicator of the quality of the obtained collagen semifinished product, determines the optimization problem: to obtain the maximum mass yield of purified collagen fractions in a minimum period of time with a given level of quality and degree of purification. The proposed approach allows to really manage the technological process while obtaining a quality product and implement economically feasible technologies.

Key words: waste, meat raw material, collagen, mathematical model, technology, enzyme.

Постановка проблеми. Реалізацію технологічної схеми отримання колагенових мас з нетрадиційної м'ясної сировини за конфігурування конкретного виробництва можна розробити за формалізованим описом функціонування заданої технології на основі методів математичного моделювання. Тоді її ключовим етапом є обробка сировини спеціальними препаратами ферментів або їх композиціями. Очевидно, що застосування математичного моделювання

вимагає деталізації різноманітних фізико-хімічних процесів, що супроводжують послідовні операції з видалення баластних біополімерів, супутніх колагеновим білкам у нативній структурі тваринних тканин.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для реалізації потенціалу колагенових білків як елементів біополімерних систем, які самоорганізуються,

необхідно вирішити проблему виділення з тваринних тканин колагенових інгредієнтів і їх очищення. Ресурсна забезпеченість джерел колагену досягається через побічні продукти переробки сільськогосподарських тварин [1, 2]. Для обробки отриманих продуктів переробки з метою модифікації складу і властивостей біополімерних систем в їх складі інтерес і перспективу мають біохімічні і фізико-хімічні методи [4, 6, 9].

Гетерогенний характер загальної білкової фракції колагенвмісних тваринних тканин зумовлює необхідність етапу їх специфічної попередньої підготовки для очищення від баластних компонент і розпушування структури переважно за рахунок розриву поперечних міжфібрилярних зв'язків шляхом хімічного (вапняне зоління, кислотне набухання, лужно-сольова обробка) та обмеженого ферментативного гідролізу [3].

Постановка завдання. Розробити модель розрахунку й оптимізувати режимні параметри дифузійних процесів під час одержання дисперсних систем на основі колагенових білків тваринних тканин шляхом ферментативного гідролізу баластних біополімерів і подальшого отримання їх з подрібнених субстратів.

Виклад основного матеріалу дослідження.

Для виконання завдання використовували промислові ферментні препарати вітчизняного виробництва з мікробних джерел (*Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium*), тваринної сировини на основі переробки великої рогатої худоби (пепсин, панкреатин), вибір яких ґрунтувався на порівняльній оцінці біохімічних і фізико-хімічних властивостей ферментних комплексів стосовно обробки колагенвмісної сировини м'ясної промисловості [1, 2]. Загальну протеолітичну активність (ПА) ферментних препаратів визначали модифікованим методом Ансона [8] з використанням у ролі субстрату казеїну за Гаммерстеном із рН = 7,2. За одиницю ПА приймали кількість ферменту, який за 1 хвилину при 30 °С каталізував перехід у неосаджуваний трихлороцтовою кислотою стан кількість казеїну за Гаммерстеном, що містить 1 мкмоль тирозину. Колагеназну активність – за вмістом оксипроліну в суміші, яка утворилась у результаті дії ферменту на нативний колаген у фосфатному буферному розчині за температури 37 °С, рН = 7,2, зі співвідношенням ферменту і субстрату 1:1000, тривалістю інкубування суміші, що становила 18 годин. Оксипролін визначали відповідно з рекомендаціями [9].

Під час виконання роботи дотримувались стадій математичного моделювання як класичної методології наукового дослідження, в основі якої лежить розгляд складного об'єкта у вигляді цілісної множини елементів у сукупності внутрішніх співвідношень і зв'язків між ними. На першому етапі розробки фізико-математичної моделі оцінювали характер процесу теплообміну, досліджуючи однорідне середовище з відомими теплофізичними характеристиками [3].

Під час кількісного оцінювання процесів дифузії білків з елементів колагенвмісної сировини зважали на розв'язок диференціального рівняння дифузії кульової симетричної задачі з відповідними крайовими умовами [5], а також диференціюванням за параметром на основі правил Лейбніца [3].

У процесі виконання конкретної ділянки досліджень за основу було взято рівняння теплопровідності в діапазоні 37–40 °С. Водночас опиралися на припущення, що подрібнені компоненти суміші в дисперсії мають сферичну геометричну форму.

Заслугує на увагу той факт, що хоч розчин ферментного препарату (або композиції препаратів) має температуру t_0 , близьку до діапазону процесу, зважаючи на біохімічні і фізико-хімічні властивості, прийняті за оптимальні, на початку процесу температура дисперсної фракції нижча за t_0 . У зв'язку з цим на першій стадії розробки фізико-математичної моделі доцільно оцінити характер процесу теплообміну. Припустивши, що форма частинок дисперсної фази близька до кульової, геометрію фракції вважатимемо відомою.

Припустимо, що на температурні поля не впливає процес масопереносу в окремо взятій частинці, тому теплову задачу про поширення тепла можна розглядати як завдання про теплопровідність однорідного середовища з відомими теплофізичними характеристиками. У цьому випадку рівняння матиме такий вигляд:

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 t(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \right] \quad (1)$$

з початковою умовою

$$t(r, 0) = t^* ; \quad (2)$$

з граничною умовою симетричності:

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} = 0 ; \quad (3)$$

умова на поверхні:

$$t(r_0, \tau) = t_0 , \quad (4)$$

де $t(r, \tau)$ – початкова температура;
 a – коефіцієнт температуропровідності;
 r, τ – поточні радіус і час.

Введемо відносні змінні:

$$R = \frac{r}{r_0} ,$$

$$F_0 = a\tau/r_0^2 ,$$

$$T = \frac{t(r, \tau) - t^*}{t_0 - t^*} .$$

Тоді система (1)–(4) матиме вигляд:

$$\frac{\partial T(R, F_0)}{\partial F_0} = \frac{\partial^2 T(R, F_0)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial T(R, F_0)}{\partial R} , \quad (5)$$

$$T(R,0) = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial T(0, F_0)}{\partial R} = 0, \quad (7)$$

$$T(1, F_0) = 1. \quad (8)$$

Розв'язок (5)–(8) має такий вигляд:

$$T(R, F_0) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{\sin(\pi k R)}{\pi k R} \exp[-(\pi k)^2 F_0]. \quad (9)$$

Графічна інтерпретація даних показана на рис. 1, звідки випливає, що вже через півхвилини температура дисперсної фази дорівнює температурі дисперсійного середовища. Це свідчить про те, що процес дифузії баластних білків відбувається за постійної температури і, отже, може оцінюватись окремо. Крім того, слід зазначити, що дисперсність подрібнення може бути істотно зменшена під час виконання тих самих теплових умов. Згідно з [9] усереднений коефіцієнт температуропровідності для колагенвмісної сировини дорівнює $12 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$, тому в нашому випадку для одиниці подрібнення $r_0 = 2,5 \text{ мм}$.

$$F_0 = \alpha \tau / r_0^2 = 1,92 \cdot 10^{-2} \tau.$$

У зв'язку з вищевикладеним, маючи на увазі, що процеси дифузії білків з елементів колагенвмісної сировини відбуваються незалежно один від одного зі своїми коефіцієнтами дифузії, диференціальне рівняння дифузії кульової симетричної задачі має такий вигляд:

$$\frac{\partial c(\tau, r)}{\partial \tau} = D \left[\frac{\partial^2 c(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c(r, \tau)}{\partial r} \right] \quad (10)$$

з крайовими умовами:

$$\text{- початкова умова: } c(r, 0) = \text{const}, \quad (11)$$

$$\text{- умова симетрії: } \frac{\partial c(0, \tau)}{\partial r} = 0. \quad (12)$$

Оскільки на поверхні, в силу інтенсивного перемішування реакційної суміші, чисельне значення коефіцієнта масовіддачі досить велике, матимемо рівність:

$$c(r_0, \tau) = c^*(\tau). \quad (13)$$

Запишемо систему (10)–(12) за допомогою відносних змінних:

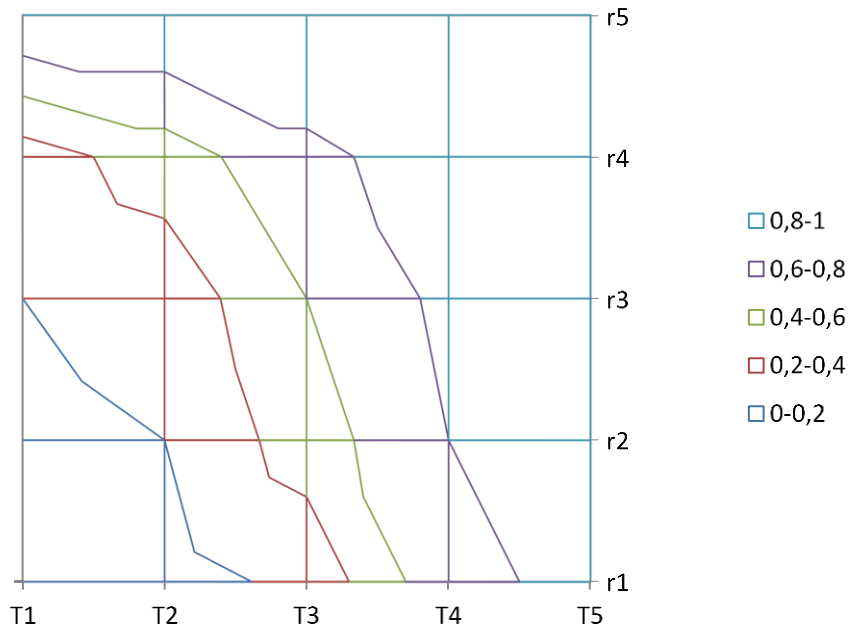
$$\theta = \tau D / r_0^2,$$

$$R = r / r_0,$$

$$C(R, \theta) = c(r, \tau) / c_0,$$

$$F(\theta) = c^*(\tau) / c_0,$$

$$\frac{\partial C(R, \theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 C(R, \theta)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial C(R, \theta)}{\partial R}, \quad (14)$$



1 – $F_0 = 0-0,2$; 2 – $F_0 = 0,2-0,4$; 3 – $F_0 = 0,4-0,6$; 4 – $F_0 = 0,6-0,8$; 5 – $F_0 = 0,8-1$

Рис. 1. Зміна безрозмірного профілю температури під час нагрівання елемента подрібнення колагенвмісної сировини за постійної температури на поверхні

$$c(R,0)=1, \quad (15)$$

$$\frac{\partial C(0,\theta)}{\partial R}=0, \quad (16)$$

$$C(1,\theta)=F(\theta), \quad (17)$$

де D – коефіцієнт дифузії баластних білкових фракцій у частці (m^2/c);

r_0 – радіус елемента подрібнення (м);

c_0 – початкова концентрація білка (кг/кг).

Для розв'язання системи (14)–(17) скористаємося ідеями методу теплового балансу.

Визначимо вид функції $c^*(\tau)$, яка характеризує масову частку білкових фракцій у розчині в момент часу τ . Введемо масові частки білкових фракцій в сировині і в розчині:

$$c_1(\tau) = m_1(\tau) / m,$$

$$c_2(\tau) = m_2(\tau) / M,$$

де m і M – маса сировини і маса розчину;

$m_1(\tau)$ і $m_2(\tau)$ – маси білків у сировині та в розчині.

Будемо вважати, що маса білків істотно менша від маси сировини і маси розчину. Нехай масовий потік через границю пропорційний різниці концентрацій білка в сировині і в розчині, тобто

$$j(\tau) = k[c_1(\tau) - c_2(\tau)], \quad (18)$$

де k – коефіцієнт пропорційності ($1/c$).

Тоді система рівнянь, що описує кінетику процесу вирівнювання концентрацій білкових фракцій в сировині і в розчині, така:

$$\frac{dc_1(\tau)}{d\tau} = -j(\tau), \quad \frac{dc_2(\tau)}{d\tau} = -j(\tau), \quad (19)$$

$$m c_1(\tau) + M c_2(\tau) = m_0, \quad (20)$$

$$c_1(0) = c_0; \quad c_2(0) = 0, \quad (21)$$

де m_0 – вихідна маса баластних білкових фракцій в сировину.

З розв'язку балансових рівнянь вмісту білків для всієї системи загалом функція $c^*(\tau)$ має вигляд:

$$c^*[\tau] = \frac{c_0}{1 + M/m} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{k(1 + M/m)}{M/m} \tau \right] \right\}, \quad (22)$$

де M/m – співвідношення мас ферментного розчину і колагенвмісної сировини;

k – кінетичний коефіцієнт рушійної сили масообміну між твердою і рідкою фазами системи.

Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі. Ступінь видалення домішок у вигляді баластних білкових фракцій як основний показник якості отриманого колагенового напівфабрикату визначає оптимізаційну задачу: отримати максимальний масовий вихід очищених колагенових фракцій за мінімальний час із заданими рівнем якості та ступенем очищення. Запропонований підхід дозволяє реально керувати технологічним процесом отримання якісного продукту і реалізувати економічно доцільні технології.

Оптимізаційну модель отримання максимального масового виходу колагенвмісного напівфабрикату слід порівняти з фактичним його виходом на застосовуваному обладнанні. Дослідження можна проводити із використанням різного устаткування для формування параметрів найбільш вдалого конструктивного виконання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антипова Л. В. Использование вторичного коллагенсодержащего сырья мясной промышленности : монография / Л. В. Антипова, И. А. Глотова. – СПб. : ГИОРД, 2006. – 384 с.
2. Антипова Л. В. Глубокая переработка вторичных коллагенсодержащих мясных ресурсов на основе биотехнологических воздействий / Л. В. Антипова, И. А. Глотова, Е. П. Денисова // Современные достижения биотехнологии : материалы I конф. Северо-Кавказского региона (г. Ставрополь, сентябрь 1995 г.). – Ставрополь, 1995. – С. 61–62.
3. Васильев В. Б. Мультипликаторы интегралов Фурье, псевдодифференциальные уравнения, волновая факторизация, краевые задачи / В. Б. Васильев. – М. : КомКнига, 2010. – 136 с.
4. Глотова И. А. Теория и практика использования коллагенсодержащих ресурсов в получении функциональных добавок, продуктов и пищевых покрытий / И. А. Глотова // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 10. – С. 105.
5. Олейник О. А. Лекции об уравнениях с частными производными / О. А. Олейник. – М. : Бинум. Лаборатория знаний, 2005. – 264 с.
6. Ощипок І. М. Застосування ферментованої колагенвмісної сировини при виготовленні ковбасних фаршів / І. М. Ощипок, Н. В. Кринська // Наук. Вісник ЛНУВМ та БТ ім. С. З. Гжицького. – Львів, 2015. – Т. 17. – № 14 (64). – С. 91–96.
7. Сапожникова А. И. Изучение возможности получения зелей коллагена пероксидно-щелочным способом / А. И. Сапожникова, Д. В. Белевцова // Известия высших учебных заведений. – 2006. – Т. 49. – № 12. – С. 73–76. – (Химия и химическая технология).
8. ГОСТ 20264.2-88. Методы определения протеолитической активности. – М. : Московский Печатник, 1988. – 14 с.

9. ГОСТ 23041-78. Мясо и продукты мясные. Метод определения оксипролина. – Введ. 01.07.1988. – 4 с.

10. Antipova L. V. Technologies of Natural Protein Additions and Edible Coverings for Original Meat Products / L. V. Antipova, I. A. Glotova, S. V. Polmnskikh, // 35th IUPAC Congress (Istanbul, August 14–19, 1995). – Istanbul, 1995. – P. 128.

11. New Approaches to Developing of Processing Technologies of Secondary Collagen: Bearing Source Materials of Meat and Poultry Industry / L. V. Antipova, I. A. Glotova, S. V. Polianskikh, V. M. Sidelnikov // 41st Annual International Congress of Meat Science and Technology (San Antonio, Texas, U.S.A., August 20–25, 1995). – Proceeding vol. II. – P. 525–526.

REFERENCES

1. Antipova, L.V. and Glotova, I.A. (2006), *Ispol'zovaniye vtorichnogo kollagensoderzhashchego syr'ya myasnoy promyshlennosti* [Use of secondary collagen-containing raw meat industry], GIORD, St. Petersburg.

2. Antipova, L.V. Glotova, I.A. and Denisova, E. P. (1995), “Deep processing of secondary collagen-containing meat resources on the basis of biotechnological effects”, *Sovremennyye dostizheniya biotekhnologii* [Modern achievements of biotechnology], materialy I konf. Severo-Kavkazskogo regiona [materials of the I conf. North-Caucasian region], Stavropol', September, 1995, pp. 61–62.

3. Vasil'ev, V.B. (2010), *Mul'tiplikatornyye integraly Fur'ye, psevdodifferentsial'nyye uravneniya, volnovaya faktorizatsiya, krayevyye zadachi* [Multipliers of Fourier

integrals, pseudodifferential equations, wave factorization, boundary value problems], KomKniga, Moscow.

4. Glotova, I.A. (2004), “Theory and practice of using collagen-containing resources in the production of functional additives, products and food coatings”, *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, vol. 10, p. 105.

5. Oleynik, O.A. (2005), *Lektsii ob uravneniyakh s chastnymi proizvodnymi* [Lectures on partial differential equations], Binom. Laboratoriya znaniy, Moscow.

6. Oshchypok, I.M. and Kryns'ka, N.V. (2015), “Application kolahenvmisnoyi fermented raw materials in the manufacture of sausage forcemeat”, *Nauk. visnyk LNUVM ta BT im. S. Z. Hzhys'koho*, vol. 17, no. 14 (64), pp. 91–96.

7. Sapozhnikova, A.I. and Belevcova, D.V (2006), “Study of the possibility of obtaining collagen sols in a peroxide-alkaline way”, *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: himiya i himicheskaya tehnologiya*, vol. 49, no. 12, pp. 73–76.

8. Moskovskiy Pechatnik (1988), GOST 20264.2-88 “Methods for determining proteolytic activity”.

9. GOST 23041-78 “Meat and meat products. Method for the determination of hydroxyproline”.

10. Antipova, L.V. Glotova, I.A. and Polmnskikh, S.V. (1995), “Technologies of Natural Protein Additions and Edible Coverings for Original Meat Products”, *35th IUPAC Congress*, Istanbul, 14–19 August.

11. Antipova, L.V. Glotova, I.A. Polianskikh, S.V. and Sidelnikov, V.M. (1995), “New Approaches to Developing of Processing Technologies of Secondary Collagen: Bearing Source Materials of Meat and Poultry Industry”, *41st Annual International Congress of Meat Science and Technology*, San Antonio, Texas, U.S.A., August 20–25, Proceeding vol. II, pp. 525–526.