
ІННОВАЦІЙНІ ПІДХОДИ ЩОДО ТЕХНОЛОГІЇ ІОНООБМІННОГО ОЧИЩЕННЯ СИРОПІВ У КРОХМАЛОПАТОВОКІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Андріянова М. В.

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-445-0-1>

ВСТУП

Крохмаль є найпоширенішим вуглеводом у раціоні людини і присутній у багатьох основних продуктах харчування. Основними джерелами споживання крохмалю в усьому світі є зернові культури, такі як рис, пшениця та кукурудза, і коренеплоди, такі як картопля, солодка картопля та ін. Існує багато розробок та впроваджень щодо харчових продуктів на основі крохмалю, оскільки крохмаль є недорогим і його легко обробити хімічним шляхом. Крім того, модифіковані продукти на основі крохмалю використовуються в багатьох оброблених харчових продуктах, наприклад, як крохмальний цукор, такий як глюкоза або ізомеризований цукор, які є найбільш широко виробленими продуктами на основі крохмалю та використовуються в основному як підсолоджувачі ¹. Асортимент продукції поділяється на виробництво нативного крохмалю та його модифікованих видів, а також крохмалепродуктів (патока крохмальна, глюкозний, мальтозний, глюкозно-фруктозний сироп, кристалічної глюкози гідратної і ангідридної, фруктози та органічних сполук та ін.).

Актуальність даної роботи полягає у тому, що в різних видах крохмалю та крохмалепродуктів містяться мінеральні речовини, забарвлюючі компоненти, які можуть бути представлені органічними кислотами, гідроксиметилфурфуролом та протеїновими матеріалами, що призводять до значної забарвленості. Так, на деяких підприємствах очищення та подальше знебарвлення сиропів здійснюються за допомогою перлітового адсорбенту та активованого вугілля. Однак така обробка недостатньо ефективна.

Іонообмінні смоли широко застосовуються в харчовій промисловості. А саме основними напрямками їх використання є очищення та рафінування дифузійних соків у цукровій та

¹ Tomoya Shintani. Processing and Application of Starch in Food in Japan. J Food Sci Nutr Res 2020; 3 (3): 140-152. <https://www.google.com/url?esrc=s&q=&rct=j&sa=U&url=https://www.fortunejournals.com/articles/processing-and-application-of-starch-in-food-in-japan.pdf>

крохмалепатокових промисловостях; очищення глюкози, желатину, гліцерину; виробництво молока та молочних консервів; гібридного та виноградного вина, фруктових соків з метою покращення їх смакових якостей та підвищення стабільності; очищення олії та інше. У цукровій та крохмалепатоковій промисловостях іоніти необхідні для очищення та знебарвлення цукрових сиропів та паток; для видалення сахарози з м'яси при виготовленні цукру; для демінералізації цукрових; глюкозних сиропів та різних видів крохмальних паток.

Виходячи з цього, актуальним для розвитку харчової промисловості України є проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень з метою наукового обґрунтування та розроблення сучасних, високоефективних технологій іонообмінного очищення сиропів у крохмалопатоковій промисловості.

1. Стан світового ринку крохмалепатокової промисловості

Загалом, перероблення різної крохмалевмісної сировини на крохмаль і крохмалепродукти перебуває на одному з провідних місць в економіці більшості розвинених країн. Так, загальносвітова потреба в крохмалі зростає в середньому на 4% щороку і становить в розрахунку на душу населення близько 2,6 кг на рік ².

Харчова промисловість споживає майже половину усієї крохмальної продукції в світі – це хлібопекарська, кондитерська, молочна, напоїв, виробництво деякої продукції м'ясопереробної промисловості тощо. Також значна частка крохмалю використовується у целюлозно-паперовій, текстильній, будівельній, нафтогазовидобувній та фармацевтичній галузях промисловості.

Загальний світовий ринок поділяється на виробництво нативного крохмалю та його модифікованих видів, а також крохмалепродуктів (патока крохмальна, глюкозний, мальтозний, глюкозно-фруктозний сироп (ГФС)), кристалічної глюкози гідратної і ангідридної, фруктози та органічних сполук (етанолу, сорбітолу). Не менш важливим є також застосування глюкоамілази у виробництві глюкози, виробництва сиропу з високим вмістом фруктози та застосування глюкозоізомерази у виробництві фруктози. Крім того, еритритол, D-алулоза, трегалоза та резистентний мальтодекстрин зараз споживаються у всьому світі. Вважається, що у майбутньому буде продовжено відкриття нових здорових продуктів на основі крохмалю.

Сучасна тенденція світового виробництва крохмалю та крохмалепродуктів полягає у наступному: одну половину складають

² Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції цукровиків України «Перспективи розвитку цукрової промисловості України». – К.: НУХТ, 2019. – 135 с.

сиропи (глюкозні, мальтозні, глюкозно-фруктозні), інша половина – це нативні і модифіковані види крохмалю³.

На сьогоднішній день основні види продукції крохмале-патокової галузі можна класифікувати наступним чином⁴:

– нативний крохмаль – крохмаль природного походження, що формується у рослинах. У світі отримують близько 20 видів нативного крохмалю, основні з яких картопляний, кукурудзяний, пшеничний, тапіоковий та ін. В Україні нативний крохмаль отримують з кукурудзи і картоплі;

– модифікований крохмаль – крохмаль, що виготовляється за допомогою різноманітних процесів (ферментативних, фізичних і хімічних), щоб покращити початкову структуру та фізичні властивості крохмалю та додати функціональність. У харчовій промисловості модифіковані види крохмалю застосовують як загущувачі стабілізатори та емульгатори, наповнювачі, носії консистенції;

– глюкозні сиропи (патока) – сиропи, що мають різну назву: крохмальна патока, кукурудзяний сироп, карамельна і декстрозна патока, глюкозний сироп. Сюди відносять продукти неповного гідролізу крохмалю мінеральними кислотами або ферментними препаратами з наступним очищенням і концентруванням. В світі налічують понад 20 видів сиропів. В Україні традиційно продукти неповного гідролізу крохмалю називають крохмальною патокою, а продукти з більшим вмістом глюкози – глюкозним сиропом. Головною характеристикою глюкозного сиропу є глюкозний еквівалент (ГЕ) або декстрозний еквівалент (ДЕ) – вміст редукувальних речовин: глюкози, мальтози, декстринів у % до маси сухих речовин;

– глюкозно-фруктозні сиропи (HFCS) – це сиропи, у яких частина глюкози ізомеризована ферментом у фруктозу. Розрізняють сиропи першого покоління ГФС-42 з вмістом фруктози 42% і високофруктозні сиропи ГФС-55 і ГФС-90, які не можна отримати прямою ізомеризацією. Шляхом розбавлення ГФС-42 глюкозним сиропом можна отримати цілий спектр ГФС з різним вмістом фруктози ГФС-10, -20, -30;

– мальтозні сиропи (патока) – виготовляються шляхом ферментативного гідролізу крохмалю, мають яскравий колір, солодкий смак і запах. Використовуються при виробництві хлібобулочних і кондитерських виробів, пивоварінні, а також алкогольних (для пом'якшення) і безалкогольних напоїв.

³ Грабовська О. В. Розвиток наукових основ, розроблення та удосконалення технологій цукристих крохмалепродуктів : автореф. дис. ... док. техн. наук : 05.18.05 – технологія цукристих речовин. Київ : Національний університет харчових технологій, 2010. 30 с.

⁴ Starch industry development as a strategy for agrofood based rural industrialization. Washington, DC. 1998, 406 p.

– глюкоза кристалічна гідратна (Dextrosum, Dextrose, Glucosa, Glucosum) – кристалічна речовина, продукт повного гідролізу крохмалю амілолітичними ферментними препаратами. Кристалічна глюкоза має багато фармацевтичних застосувань, а також як підсолоджувач у кондитерських виробках. Глюкоза в порошкоподібному переважно використовується як ізомеризований цукор, який утворюється в результаті реакції глюкози, утвореної в результаті ряду процесів, таких як розрідження крохмалю, оцукрювання та очищення іммобілізуючим ферментом (глюкозоізомераза).

– фруктоза – моносахарид, ізомер глюкози, цінний, легкозасвоюваний цукор. Отримують шляхом ізомеризації глюкози з глюкозного сиропу і розділенні ізомеризованого сиропу на глюкозну і фруктозну фракції у спеціальних іонообмінних колонах. Фруктозу використовують в домашній кулінарії, у виробництві БАДів, у дієтичному та діабетичному харчуванні, у кондитерській, харчовій і фармацевтичній промисловості, у виробництві безалкогольних, слабоалкогольних та алкогольних напоїв.

Вважається, що найбільшими країнами-виробниками крохмале-продуктів у світі є Китай, Таїланд, країни ЄС (Німеччина, Франція, Данія, Голландія), США, Індонезія, Бразилія, Японія, Індія, В'єтнам та Південна Корея. На їх долю припадає понад 1/3 всього виробництва крохмалепродуктів у світі.

На сьогодні обсяги імпорту вищезазначених крохмалепродуктів поступаються експортним поставкам, що свідчить про високу конкурентоспроможність вітчизняної продукції. Однак протягом останніх років обсяги імпорту значно зросли, що пояснюється збільшенням попиту на цукристі крохмалепродукти через значне зростання цін на цукор і збільшення обсягів виробництва продукції кондитерської галузі і безалкогольних напоїв.

Основні потреби ринку України у крохмалепродуктах (крохмальна патока, глюкозні, глюкозно-фруктозні сиропи) задовольняються за рахунок внутрішнього виробництва. Значну частку в структурі імпорту займають поставки глюкози, мальтодекстрину і фруктози, які нині в Україні не виробляються. Найбільшим постачальником крохмалепродуктів в Україну є Китай. Основною причиною зростання імпорту з Китаю є відносно низька вартість продукції. Продукція європейських крохмалепаточкових комбінатів через високу ціну є менш конкурентною в Україні.

Продукція крохмале-патокової галузі широко використовується у харчовій промисловості через відносну дешевизну (у порівнянні з цукром). Сьогодні ця продукція широко застосовується у виробництві

шоколадних і кондитерських виробів, пива і квасу, фруктових і овочевих соків, безалкогольних напоїв та ін.

2. Виникнення передумов проблеми та формулювання проблеми

В даний час при виробництві глюкозних або глюкозо-фруктозних сиропів існує проблема їх забарвленості. Особливо це важливо у випадках, коли сироп надалі використовується для отримання різних видів харчових продуктів, де пред'являються високі вимоги до забарвленості ⁵.

Так, на деяких підприємствах очищення та подальше знебарвлення сиропів здійснюються за допомогою перлітового адсорбенту та активованого вугілля. Однак така обробка недостатньо ефективна. Після термостатування сиропу, обробленого вищезгаданим способом, забарвленість його значно збільшується.

Використання значної кількості іонообмінних смол у цукровій та крохмалепатоковій промисловостях обумовлено тим, що ефективно очищені, з відповідним товарним виглядом патоки та сиропи в подальшому використовуються у дуже різних галузях харчової промисловості. Глюкозо-фруктозні та мальтозні сиропи – продукти відповідним чином проведеного гідролізу крохмалю використовуються для виготовлення різних харчових продуктів та напоїв, молочної продукції. Такі сиропи характеризуються хорошою підсолоджуючою дією, що дозволяє їх використовувати у якості заміників сахарози, тим більше, що це призводить до покращення структури та зовнішнього вигляду харчових продуктів та напоїв. Також патентуються способи використання глюкозних сиропів для виготовлення харчових композицій для медичинських цілей. Цукровмісні розчини, сиропи та патоки використовуються у кондитерському, хлібопекарному, консервному та лікєро-горілчаному виробництвах.

У харчовій промисловості використовують усі види іонообмінних смол-аніоніти, катіоніти та амфоліти. Це пов'язано з тим, що природа забарвлюючих та забруднюючих речовин, що призводять до забарвленості цукрових та патокових сиропів дуже різна ⁶.

⁵ Pezhman Zolfaghari, Neda Imani Payandeh, Mortaza Golizadeh, Afzal Karimi, Amirali Ebadi Fard Azar. Decolourisation of beet sugar syrup using activated carbon and glucose oxidase enzyme. Chemistry journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2020. 15(2). P. 54-61.

⁶ Mudoga H.L., Yucel H., Kincal N.S. Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. Bioresource Technology. 2008. 99 (9). P. 3528-3533.

Забарвлюючі речовини, що утворюються при виробництві цукру та патоки, представляють велику проблему. Встановлено декілька основних груп фарбуючих речовин ⁷:

- меланін (продукти ферментативного окиснення фенолів);
- комплексні сполуки поліфенолів з залізом;
- продукти лужного розпаду моносахаридів, що містяться у соді та утворюються в результаті гідролізу сахарози;
- карамелі (продукти термічного відщеплення води від сахарози);
- меланоїдини (азотовмісні продукти реакції взаємодії аміносполук з моносахаридами).

Забарвленість цукрових сиропів в основному залежить від присутності трьох останніх груп фарбуючих речовин⁸.

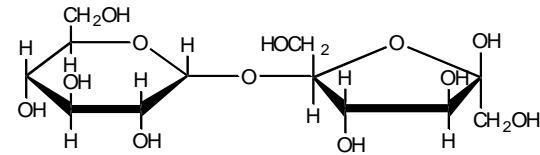
Карамелі за ступенем глибини полімеризації поділяються на карамелан ($C_{12}H_{18}O_9$ – продукт відщеплення від сахарози двох молекул води), карамелен ($C_{36}H_{50}O_{25}$ – продукт відщеплення від трьох молекул сахарози восьми молекул води) та карамелін ($C_{24}H_{30}O_{15}$). Склад різних продуктів карамелізації сахарози можна представити формулою $C_m(H_2O)_n$, причому під впливом піролізу відношення (m:n) змінюється від 1,9 до 30. Карамелі представляють собою циклічні сполуки. Вважається, що на їх забарвленість впливає наявність хромофорних кетонних та альдегідних груп.

Меланоїдини мають спиртові та фенольні гідроксильні, карбоксильні групи, багато ненасичених зв'язків. В хімічній будові та властивостях меланоїдинів можуть бути істотні відміни.

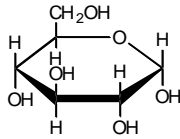
Продукти лужного розпаду інвертного цукру у більшості випадків є слабкими органічними оксикислотами, що містять алкільні, арильні та фуранові кільця. При вивченні процесу розпаду інвертного цукру у цукрових розчинах встановлено, що зі збільшенням концентрації інвертного цукру збільшується зафарбованість розчинів. Інвертний цукор є сумішшю D-глюкози та D-фруктози, що утворюється при гідролізі сахарози:

⁷ Nikfjam M., Razavi S.M.A., Khodaparast M.H.H., Behzad K., Novghabi M.S., Feizi J. Optimization of parameters of brix, flow rate and temperature in the process of raw sugar syrup decolorization by ozonation. Journal of innovation in Food Science and Technology. 2021. 13(1). P. 1-14.

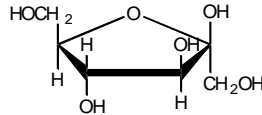
⁸ Mebt Kibret. Decolorization of Raw Cane Sugar Syrup by using Activated Carbon Made from Sugarcane Bagasse. A Thesis submitted to The School of Chemical and Bio Engineering, Addis Ababa University : Ethiopia. 2019. 110 p.



Сахароза



D-глюкоза



D-фруктоза

Однак при правильно вибраних та контролюємих робочих умовах на здатність до забарвлення та фільтрації розпад інвертного цукру не впливає.

Практично всі забарвлюючі речовини мають темно-коричневий колір, що обумовлюється їх інтенсивним світлопоглинанням. Для вивчення забарвлюючих речовин використовуються оптичні методи аналізу. Встановлена залежність інтенсивності світлопоглинання барвників від рН розчину: зі збільшенням рН забарвленість завжди зростає. Зміна забарвленості по всьому інтервалі рН відбувається зворотно: тобто, барвики характеризуються індикаторними властивостями. Тому для того, щоб величина рН не впливала на точність вимірювань забарвленість розчинів вимірюють завжди при рН=7. Похибка вимірюванню цьому випадку складає близько 2%, що в 10–16 разів менше, ніж привимірюваннях без врахування впливу рН.

Кількісне визначення основних компонентів у цукрових сиропах проводять методом інфрачервоної спектроскопії у середній та ближній області. Для продуктів гідролізу крохмалю також розроблені методи аналізу, основані на ІЧ-спектроскопії у ближній та середній областях. Ці методи були опробовані на водних розчинах, що містять глюкозу, мальтозу та декстрин.

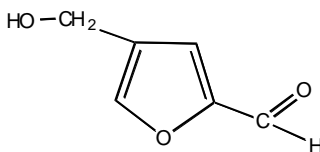
Усі групи забарвлюючих речовин мають індивідуальні спектри. УФ-спектри продуктів лужного розпаду редуруючих сахарів мають основну смугу поглинання з максимумом 260-265 нм, спектри меланоїднів – з максимумом 285 нм, карамелі – дві смуги поглинання з максимумом 282 нм та 225 нм. Офіційним методом визначення забарвленості є замір поглинаючої здатності при довжині хвилі 420 нм.

При визначенні заряду основних груп забарвлюючих речовин було встановлено, що частинки продуктів лужного розпаду інвертного цукру несуть негативний заряд, а частинки карамелей та меланоїднів –

позитивний. Однак визначити знак заряду іоніди неможливо, тому що меланоїдіни та навіть продукти лужного розпаду є амфотерними сполуками.

Визначення розмірів частинок показало, що їх радіус, за виключенням карамеліну, не перевищує 1 нм. За цим показником забарвлюючі речовини слід віднести до напівколоїдів, хоча за властивостями вони ближче до істинних розчинів. Вдалось встановити, що розмір частинок барвників зменшується у ряду: карамелі > меланоїдіни > продукт лужного розпаду інвертного цукру. Найбільша молекулярна маса характерна для карамелей, найменша – для продуктів лужного розпаду інвертного цукру.

Для глюкозних сиропів характерна наявність таких забруднювачів, як мінеральні речовини, слабкі органічні кислоти (наприклад, молочна кислота), протеїн та гідроксиметилфурфурол:



Окрім забарвлюючих речовин велике значення мають фактори, що впливають на утворення та сорбцію барвників іонами. До цих факторів відносять робочу форму та висоту шару іоніту, вміст сухих речовин, забарвленність та швидкість потоку сиропу, температуру та рН середовища.

Відомо, що сорбція барвників аніонітами в сольовій Cl-формі при однакових умовах підходе більш ефективно, ніж в OH-формі (78 та 53% відповідно). Однак використання смоли в Cl-формі у цукровій та крохмалепатоковій промисловостях призводить до зниження рН знебарвлюваного розчину. На OH-аніонітах, навпаки, спостерігається підвищення рН розчинів. Тому для отримання нейтральних сиропів та збільшення знебарвлюючої здатності OH-аніонітів проводять додаткову обробку розчином NH₄Cl для отримання змішаної Cl-OH-форми. Більш ефективним є використання послідовного пропускання сиропів через катіоніт та аніоніт.

Зі збільшенням концентрації сухих речовин у сиропі погіршується кінетика процесу сорбції барвників та збільшується конкуруюча для молекул сахарози. Тому зі збільшенням її концентрації ефективність знебарвлення сиропів зменшується. На практиці, однак, намагаються знебарвлювати сиропи з найбільш можливою густиною (64–65% сухих речовин), це пов'язано з тим, що це економічно вигідно у зв'язку зі зменшенням енергетичних витрат на наступне уварювання сиропів.

Додавання мінеральних іонів (наприклад, Cl^-) до деякої оптимальної концентрації стимулює процес сорбції барвників іонами. Це пояснюється тим, що при введенні у розчин забарвлюючих речовин мінерального іона малого розміру зовнішні шари зерен іоніту переходять у змішану форму органічного та мінерального іонів, що викликає розрихлення смоли та робить її більш проникною для фарбників. Занадто висока концентрація мінеральних домішок негативно впливає на процес сорбції забарвлюючих речовин. Тому на практиці цукрові та патокові сиропи, у яких на одиницю забарвленості приходиться більше мінеральних іонів знебарвлюються гірше, ніж сиропи тієї ж знебарвленості з меншим вмістом мінеральних іонів.

Збільшення температури сиропу, що знебарвлюється покращує кінетику сорбції забарвлюючих речовин. Одночасно з цим спостерігається збільшення кількості сорбованих іонітом барвників. При цьому слід враховувати, що температурний режим процесу визначається термічною стійкістю використовуваних іонітів, та при будь-яких умовах температура не повинна перевищувати $80^{\circ}C$.

Найменше утворення забарвлюючих речовин відбувається при нагріванні сахарози та фруктози з $pH = 4,0-4,5$, глюкози та інвертного цукру з pH середовища $3,5-4,5$ від $50^{\circ}C$ до $80^{\circ}C$. При нагріванні вище $80^{\circ}C$ збільшення оптичної густини, а отже і інтенсивності утворення фарбників спостерігається при $pH = 3,0$ у глюкози, фруктози та інвертного цукру, а при $pH = 3,5$ – сахарози. Тобто зі збільшенням температури та зменшенням pH прискорюється процес утворення барвників.

Зі збільшенням дисперсності іоніту сорбція забарвлюючих речовин збільшується за рахунок збільшення загальної поверхні сорбенту. Оскільки проникнення великих органічних іонів барвників у зерна іонітів здійснюється дуже важко, більш ефективно барвники сорбують поверхневі шари сорбенту.

Для пористих іонообмінних матеріалів характерна менша залежність знебарвлюючої здатності від ступеню його дисперсності у зв'язку із більшою доступністю його активних груп.

Час контакту сорбенту зі знебарвлюваним розчином також впливає на ефективність сорбції забарвлюючих речовин. Чим більший час контакту, тим краще знебарвлюються сиропи. Тому збільшення швидкості пропускання негативно впливає на сорбцію барвників.

В той же час зменшення швидкості руху сиропу понижує продуктивність реакторів. На практиці було встановлено, що оптимальне питоме навантаження складає $1-2 \text{ год}^{-1}$.

Зі збільшенням в'язкості знебарвлюваного розчину необхідний час контактування збільшується. Для його зменшення необхідно розбавляти

сироп або збільшити температуру, але розбавлення сиропу подовжує час уварювання, а збільшення температури (більш 80°C) обмежене стійкістю використовуваних іонітів. Зі збільшенням висоти шару завантаження іоніту ефективність знебарвлення збільшується, але при цьому збільшується робочий тиск у реакторі, що негативно впливає на швидкість протікання сиропів через реактор та на ступінь механічного подрібнення смоли. Збільшення тиску обумовлюється тим, що в ході робочого циклу шар іоніту пресується та його поверхня замулюється.

Таким чином, сорбція забарвлюючих речовин іонітами залежить від ряду факторів, серед яких забарвленість вихідних сиропів, склад фарбуючих речовин, рН середовища визначається технологією, а швидкість пропускання сиропів, висоту та переріз шару іоніту, робочу форму сорбента, температуру та вміст сухих речовин у сиропі, які знебарвлюються можна змінювати для досягнення оптимальних умов роботи іонообмінних установок.

Для ефективного очищення та знебарвлення цукрових та глюкозо-фруктозних сиропів застосовується не тільки використання окремого типу іоніту, але й комбіновані системи катіоніт/аніоніт. Для очищення цукрових сиропів, що містять велику кількість несахарів представлений наступний метод. Сироп пропускається через шар смоли, що складається з сильноосновного аніоніту в OH^- формі та сильнокислотного катіоніту в Na^+ -формі, після чого сироп обробляють сильноосновним аніонітом в OH^- формі. Регенерацію аніоніту здійснювали за допомогою NaOH , катіоніту $-\text{HCl}$. Змішаний шар іонообмінних смол регенерували спочатку регенератом від катіоніту, що містить NaCl та HCl , а потім обробляють NaOH – регенератом після аніоніту. Дана система має наступні переваги: можливість знебарвлення темнозабарвлених цукрових сиропів, значна економія витрати хімічних реактивів, зменшення забруднення сильноосновної аніонообмінної смоли, збільшення виходу кінцевих продуктів.

Іонообмінні смоли Dow і Purolite використовуються у всьому світі у виробництві продуктів харчування та напоїв. Але ціна та доступність іонообмінних смол імпортного виробництва значна для вітчизняних виробників харчових продуктів. Виходячи з цього, актуальним для розвитку харчової промисловості України є проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень з метою наукового обґрунтування та розроблення сучасних, вискоелективних технологій іонообмінного очищення сиропів у крахмало-патоковій промисловості.

Метою роботи є наукове обґрунтування та оптимізація технології іонообмінного очищення (знебарвлення та демінералізації) сиропів глюкози з використанням іонообмінних смол вітчизняного виробництва.

Об'єктом дослідження були сиропи глюкози, що пройшли попереднє очищення на перлітовому адсорбенті та активованому вугіллі:

Таблиця 1

Основні показники сиропу глюкози

| Найменування показника | Номер партії | |
|-----------------------------|--------------|--------|
| | 1 | 2 |
| Вміст сухих речовин (СР), % | 37,20 | 39,00 |
| Значення рН | 5,30 | 4,74 |
| Кислотне число, мг КОН/г | 5,40 | 5,67 |
| Іонна провідність, мкСм/см | 348,00 | 355,40 |
| Забарвленість, од.опт.густ. | 0,022 | 0,014 |

Для знебарвлення та демінералізації було використано:

- іонообмінні смоли вітчизняного виробництва: сильнокислотний катіоніт КСМ-2 в H^+ формі, сильноосновний аніоніт АМп в OH^- формі, слабоосновний аніоніт АНС в OH^- формі;
- іонообмінні смоли виробництва «PUROLITE Internation Limited»: сильнокислотний катіоніт С150Н в H^+ формі; сильноосновний аніоніт А103S в OH^- формі.

3. Дослідження іонообмінного очищення сиропів глюкози

Як було зазначено вище сироп глюкози, який отримують гідролізом крохмалю, містить мінеральні речовини, забарвлюючі компоненти, які можуть бути представлені органічними кислотами, гідроксиметил-фурфуролом та протеїнові матеріали, що призводять до значної забарвленості [5, 6]. Тому для ефективного очищення та знебарвлення цукрових та глюкозо-фруктозних сиропів застосовується не тільки використання окремого типу іоніту, але й комбіновані системи катіоніт/аніоніт.

Зважаючи на це, було апробовано комбіновані системи катіоніт:аніоніт (співвідношення 1:1) вітчизняного (КСМ-2:АНС) та закордонного (А103S:С150Н) виробництва (рис. 1).

Було встановлено, що після термостатування сиропу, очищеного на перлітовому адсорбенті та активованому вугіллі, при температурі $95^{\circ}C$ спостерігається зростання його забарвленості при збільшенні часу витримки (рис. 1).

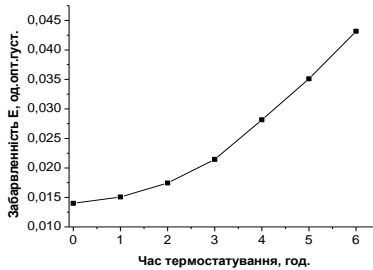


Рис. 1. Вплив часу термостатування сиропу крохмалевої патоки на його забарвленість. Температура термостатування 95°C

На основі даних огляду літератури було встановлено, що сироп глюкози, який отримують гідролізом крохмалю, містить мінеральні речовини, забарвлюючі компоненти, які можуть бути представлені органічними кислотами, гідроксиметилфурфуролом та протеїновими матеріалами, що призводять до значної забарвленості. Окрім цього на забарвленість впливають різні фактори, такі як рН та температура. Зважаючи на це, було проведені дослідження впливу рН на забарвленість сиропу глюкози. Для цього розчини сиропу з різними значеннями рН термостатували при температурі 95°C протягом 1 години; рН розчину збільшували шляхом додавання в розчин соди (Na_2CO_3), а зменшували шляхом додавання 0.1н HCl . Вплив сумісної дії рН та температури на забарвленість представлений на рис. 2.

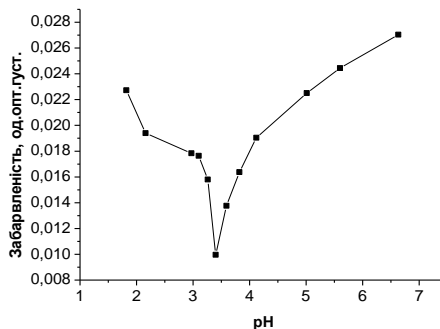


Рис. 2. Вплив рН на забарвленість сиропу крохмальної патоки після термостатування протягом 1 години при температурі 95°C

Слід відмітити, що зменшення рН до 3.0–3.8 призводить до отримання сиропів з забарвленістю меншою, ніж для вихідного сиропу. Найменша забарвленість спостерігається при додаванні до 1 г сухого залишку сиропу крохмальної патоки 0.018 мл 0.1 н соляної кислоти.

Відомо, що забарвлюючі сполуки ефективно видаляються за допомогою макропористих іонообмінних смол. Це обумовлено тим, що макропористі іоніти за рахунок наявності великих пор здатні до сорбції великих органічних іонів, які відповідають за забарвленість.

Зважаючи на перевагу макропористих іонітів перед желевими, нами були використані макропористі сильно- та слабоосновні аніоніти та комбіновані системи катіоніт:аніоніт, як вітчизняного так і закордонного виробництва.

При пропусканні сиропу крохмальної патоки при температурі 70°C через шар аніонообмінних матеріалів різного виду були отримані наступні показники забарвленості:

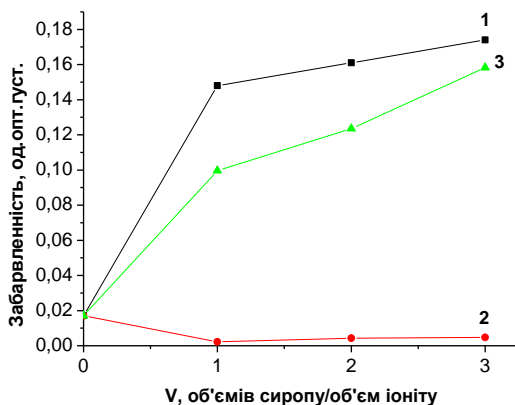


Рис. 3. Криві зміни забарвленості сиропу глюкози після пропускання через шар аніоніту:
1 – сильноосновний аніоніт АМп (70°C);
2 – слабоосновний аніоніт АНС (70°C);
3 – слабоосновний аніоніт А103S (70°C).

В результаті контакту сиропу із сильноосновною смолою АМп спостерігалось значне підвищення забарвленості розчину сиропу. Ймовірно, що до цього призвело збільшення рН розчину, при якому спостерігається деградація сиропу глюкози.

При використанні слабкоосновних аніонітів найкращі результати були отримані на смолі вітчизняного виробництва АНС, ніж на смолі закордонного виробництва А103S (рис. 3, криві 2,3). Це можна обумовити технологією отримання та підготовки товарних аніонітів, а також експлуатаційними характеристиками аніонітів.

При цьому іонна провідність незначно зменшувалась (рис. 4, крива 1). Тобто можна припустити, що при використанні лише аніонітів не можливо видалити присутні у розчині сиропу різні види іонів.

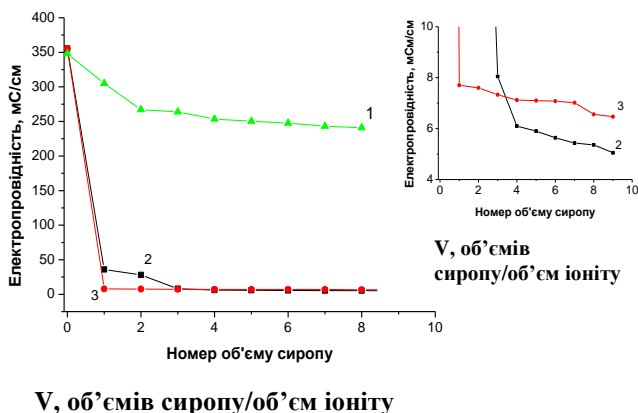


Рис. 4. Криві зміни іонної провідності сиропу крохмалевої патоки при його пропусканні через шар іонообмінної смоли:
1 – аніоніт АНС (при температурі 70°C);
2 – катіоніт С150Н:аніоніт А103S (при температурі 70°C);
3 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при температурі 70°C).
Співвідношення катіоніт:аніоніт = 1:1.

Були отримані показники кислотного числа (рис. 5) сиропу крохмалевої патоки, пропущеного через шар слабкоосновного аніоніту АНС при температурі 70°C та показники рН (рис. 6, крива 1). Зменшення кислотного числа свідчить про видалення аніонітом органічних кислот, що можуть викликати забарвленість.

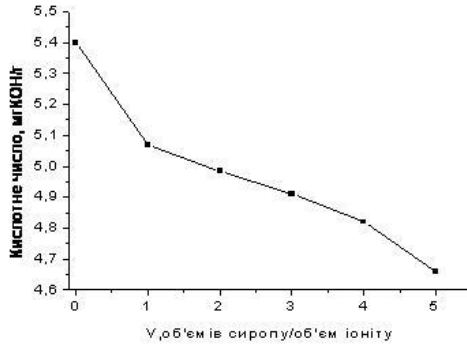


Рис. 5. Зміна кислотного числа при пропусканні через шар слабоосновного аніоніту АНС

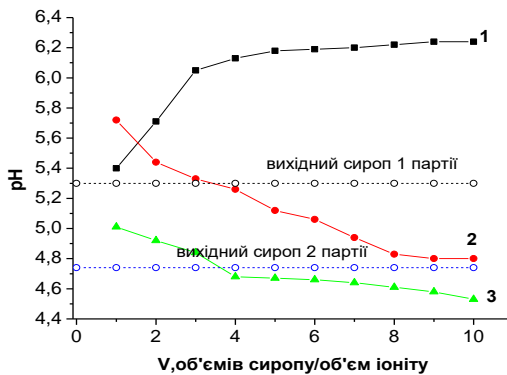


Рис. 6. Криві зміни рН сиропу крохмалевої патоки при його пропусканні через шар іонообмінної смоли:
 1 – аніоніт АНС (при температурі 70°C);
 2 – катіоніт С150Н:аніоніт А103S (при температурі 70°C);
 3 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при температурі 70°C).
 Співвідношення катіоніт:аніоніт = 1:1.

Однак отримані показники після термостатування при температурі 95°C протягом 1 години сиропу глюкози, пропущеного через шар слабоосновного аніоніту АНС при температурі 70°C, вказують на значне зростання забарвленості (рис. 7, крива 1) вище забарвленості вихідного сиропу після термостатування.

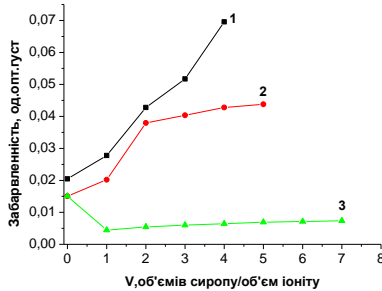


Рис. 7. Зміна забарвленості сиропу крохмалевої патоки, пропущеного через шар іонообмінної смоли, після термостатування у киплячій водяній бані (температура 95°C) протягом 1 години:
1 – аніоніт АНС (при температурі 70°C);
2 – катіоніт С150Н:аніоніт А103S (при температурі 70°C);
3 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при температурі 70°C).
Співвідношення катіоніт:аніоніт = 1:1.

Тому з метою досягнення кращих показників забарвленості були опробовані комбіновані системи катіоніт:аніоніт (співвідношення 1:1) вітчизняного (КСМ-2:АНС) та закордонного (А103S:С150Н) виробництва (рис. 8).

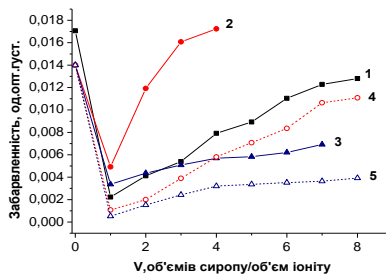


Рис. 8. Криві зміни забарвленості сиропу крохмалевої патоки при його пропусканні через шар іонообмінної смоли:
1 – Аніоніт АНС (при температурі 70°C);
2–Катіоніт С150Н:Аніоніт А103S (при температурі 70°C);
3 – Катіоніт КСМ-2:Аніоніт АНС (при температурі 70°C);
4–Катіоніт С150Н:Аніоніт А103S (при температурі 60°C);
5 – Катіоніт КСМ-2:Аніоніт АНС (при температурі 60°C).
Співвідношення катіоніт:аніоніт = 1:1.

Відмінності у забарвленості сиропів глюкози при пропусканні через аніоніт та через систему катіоніт:аніоніт можуть бути обумовлені тим, що на системі іонітів спостерігається поступове видалення з розчину сиропу катіонів, які в подальшому не спричиняють перешкод для видалення аніонітом іонів забарвлюючих речовин. Це також можна підтвердити значним зменшенням іонної провідності (рис. 5) та рН (рис. 6).

При цьому найкращий результат був отриманий при використанні смол вітчизняного виробника КСМ-2 та АНС, ніж смоли закордонного виробництва С150Н та А103S. При пропусканні сиропу крохмалевої патоки через іонообмінні смоли в однакових умовах ($T=70^{\circ}\text{C}$), що відповідають вимогам технологічного процесу виробництва сиропу глюкози, було встановлено, що смоли закордонного виробництва втрачають здатність до знебарвлення сиропів вже на початку процесу знебарвлення (рис. 9, криві 1, 2). В той же час смоли вітчизняного виробництва ефективно знебарвлюють протягом тривалого часу (рис. 9, криві 3, 4).

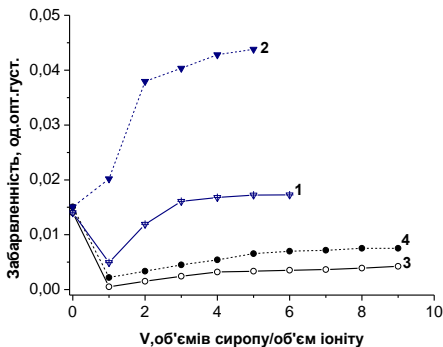


Рис. 9. Криві зміни забарвленості сиропу крохмалевої патоки при його пропусканні через шар іонообмінної смоли та після термостатування:

- 1 – Катіоніт С150Н:аніоніт А103S (при 70°C , без термостатування);**
- 2 – Катіоніт С150Н:аніоніт А103S (при 70°C , після термостатування);**
- 3 – Катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при 70°C , без термостатування);**
- 4 – Катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при 70°C , після термостатування).**

Єдиним недоліком при використанні системи КСМ-2:АНС при співвідношенні 1:1 є те, що рН розчину сиропу глюкози у процесі знебарвлення поступово зменшується (рис. 10, крива 1) нижче допустимого значення (рН=4.6). Тому були проведені дослідження для встановлення оптимального значення рН. При цьому було встановлено, що при співвідношенні КСМ-2:АНС=0.89:1 значення рН знаходиться на оптимальному рівні (рис.10, крива 2).

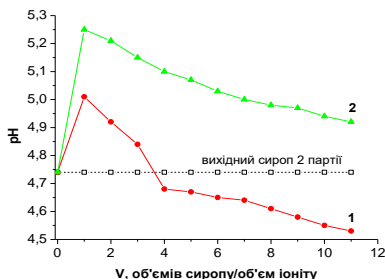


Рис. 10. Криві зміни рН сиропу крохмальної патоки в залежності від співвідношення катіоніт:аніоніт (КСМ-2:АНС):
1 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (співвідношення 1:1);
2 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (співвідношення 0.89:1).

При цьому показники забарвленості сиропу глюкози, пропущеного через систему КСМ-2:АНС значно кращі, ніж при співвідношенні 1:1 (рис. 11):

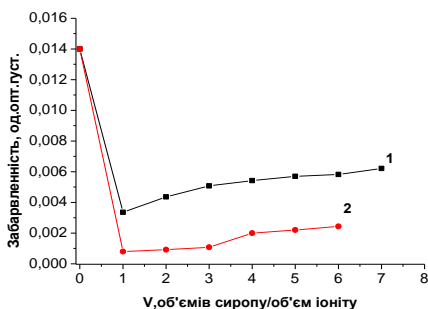


Рис. 11. Криві зміни забарвленості сиропу крохмальної патоки в залежності від співвідношення катіоніт:аніоніт (КСМ-2:АНС):
1 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (співвідношення 1:1);
2 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (співвідношення 0.89:1).

Були отримані ІЧ-спектри сиропу крохмальної патоки, які знімали на спектрофотометрі SPEKTRUM BX 2 на таблетках з KBr.

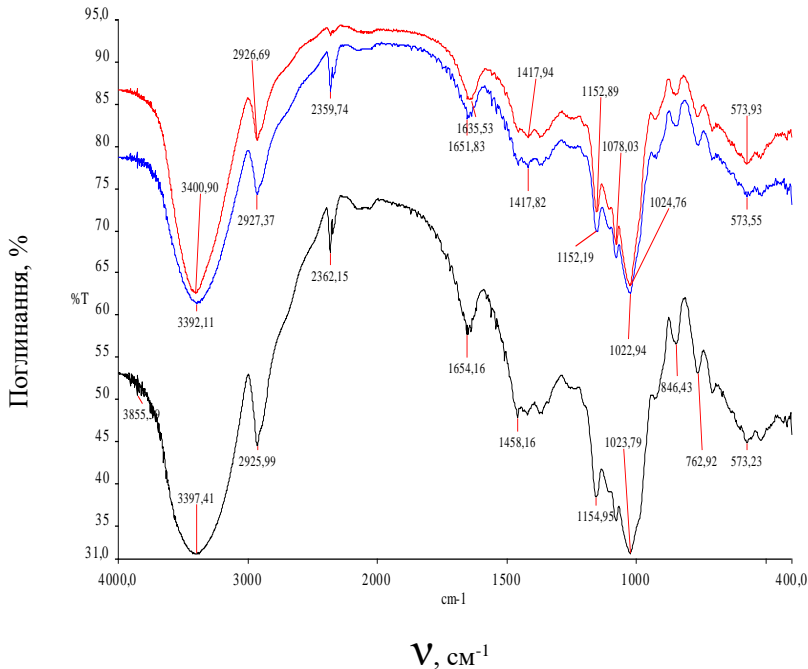


Рис. 12. ІЧ-спектри вихідного сиропу крохмальної патоки та після пропускання через шар іонообмінної смоли:
1 – вихідний сироп крохмальної патоки;
2 – катіоніт С150Н:Аніоніт А103S (при температурі 70°C);
3 – Катіоніт КСМ-2:Аніоніт АНС (при температурі 70°C).

ІЧ-спектри вихідного сиропу крохмальної патоки та сиропів, які пройшли знебарвлення на іонообмінних смолах практично не відрізняються. Це може бути підтвердженням того, що забарвлюючі речовини присутні у сиропі в незначній кількості.

Було проведено дослідження для встановлення оптимального значення рН та забарвленості шляхом підбору оптимального співвідношення катіоніт: аніоніт, варіюючи температурою процесу знебарвлення та швидкістю фільтрації. Для цього було здійснено

планування експерименту шляхом повного трифакторного експерименту⁹.

Як основні фактори були обрані:

X_1 – кількість см³ катіоніту до 1 см³ аніоніту;

X_2 – температура процесу, °С;

X_3 – швидкість фільтрації, мл/хв.

Варіювання даних факторів зумовлює основні процеси, характерні для технології іонообмінного знебарвлення та демінералізації сиропів. Межі зміни досліджуваних факторів наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Межі зміни факторів

| Рівень планування | Межі зміни | | |
|---------------------|------------|------------|---------------|
| | X_1 | X_2 , °С | X_3 , мл/хв |
| Основний рівень | 0,85 | 70 | 4 |
| Інтервал варіювання | 0,15 | 10 | 2 |
| Верхній рівень | 1,0 | 80 | 6 |
| Нижній рівень | 0,7 | 60 | 2 |

Вибір меж зміни факторів ґрунтується на вимогах ДСТУ діючих підприємств крохмалопатокової промисловості, а також за попереднього серією експериментів. Як критерії оцінки впливу досліджуваних факторів обрано основні характеристики сиропів:

$У_1$ – Забарвленість сиропу глюкози, од. опт. густ;

$У_2$ – рН сиропу глюкози.

Програма дослідження була закладена у матрицю планування (таблиця 3). Під час обробки результатів експериментів перевірка однорідності дисперсії здійснювалася за критерієм Кохрена, значимість коефіцієнтів рівняння регресії – за критерієм Стюдента, адекватність рівнянь – критерію Фішера.

⁹ Андріянова М. В., Головенко В. О., Голуб Л. С., Черваков О. В., Руднева Л. Л. Математичне моделювання процесу іонообмінного очищення сиропів у крохмалопатоковій промисловості. *Науковий вісник Полтавського університету економіки і торгівлі*. 2022. № 3. С. 5-9.

Таблиця 3

Матриця планування та результати експерименту

| Кодовані значення факторів | | | Натуральні значення факторів | | | Y ₁ | | Y ₂ | |
|----------------------------|----------------|----------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------|----------------|----------|
| X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Дослід 1 | Дослід 2 | Дослід 1 | Дослід 2 |
| -1 | -1 | -1 | 0,7 | 60 | 2 | 0,0012 | 0,0013 | 5,19 | 5,17 |
| +1 | -1 | -1 | 1,0 | 60 | 2 | 0,0048 | 0,0049 | 4,37 | 4,38 |
| -1 | +1 | -1 | 0,7 | 80 | 2 | 0,0025 | 0,0023 | 5,22 | 5,23 |
| +1 | +1 | -1 | 1,0 | 80 | 2 | 0,008 | 0,0083 | 4,49 | 4,5 |
| -1 | -1 | +1 | 0,7 | 60 | 6 | 0,0018 | 0,0017 | 5,18 | 5,16 |
| +1 | -1 | +1 | 1,0 | 60 | 6 | 0,0054 | 0,0058 | 4,35 | 4,33 |
| -1 | +1 | +1 | 0,7 | 80 | 6 | 0,0025 | 0,0028 | 5,24 | 5,25 |
| +1 | +1 | +1 | 1,0 | 80 | 6 | 0,0081 | 0,0082 | 4,55 | 4,52 |

В результаті статистичної обробки експериментальних даних отримано рівняння регресії, які адекватно описують вплив досліджуваних факторів на процес знебарвлення сиропів:

$$Y_1 = 0,00435 + 0,00234 \cdot X_1 + 0,00099 \cdot X_2 + 0,00019 \cdot X_3 + 0,00048 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,00013 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$Y_2 = 4,82 - 0,38 \cdot X_1 + 0,055 \cdot X_2$$

Аналіз рівнянь регресії дозволив виділити чинники, що впливають процес знебарвлення сиропів. Так, на забарвленість сиропів і рН середовища найбільше впливає кількість катіоніту в комбінованій системі катіоніт: аніоніт і температура процесу. Швидкість фільтрації в досліджуваному діапазоні впливає на забарвленість сиропів, і не впливає їх показник рН.

Таким чином, для опису технологічних характеристик знебарвлення сиропів глюкози при використанні іонообмінних смол вітчизняного виробництва КСМ-2: АНС можна використовувати розраховані рівняння регресії.

За результатами досліджень запропоновано технологічну схему для знебарвлення сиропів глюкози та демінералізації води для потреб сучасного крохмалепатокового комбінату (рис. 13).

Знебарвлення за даною схемою здійснюється наступним чином. Іонообмінні колони завантажуються відповідно сильнокислотною катіонообмінною та слабкоосновною аніонообмінною смолами. Спочатку іоніти, завантажені у колони 1 ступеню (3, 4) промивають знесоленою водою. Далі у катіонообмінну колону 3 подається сироп крохмалеві патоки, нагрітий до температури 70°C, який потім поступає у аніонообмінну колону 4. Перші порції сиропу, розбавлені водою не відбираються, а наступні, які за вмістом сухих речовин відповідають нормам направляються у збірник знебарвленого сиропу. Сироп

контролюється за наступними показниками: забарвленість, кислотне число, іонна провідність та рН.

У випадку, коли ефективність знебарвлення починає понижатися та стає нижче встановленої подачу сиропу у колони 1 ступеню припиняють та включають реактори 2 ступеню (5,6). Іонообмінні колони 1 ступеню в цей час промиваються водою від залишків сиропу та далі регенеруються подачею соляної кислоти з мірника 1, 1' та лугу з мірника 2, 2'.

При зниженні ефективності знебарвлення іонітами 2 ступеню до системи підключають іонообмінні колони 3 ступеню (7, 8), а іоніти 2 ступеню регенеруються. Таким чином здійснюється безперервний процес знебарвлення, аналогічно можна проводити і демінералізацію води.

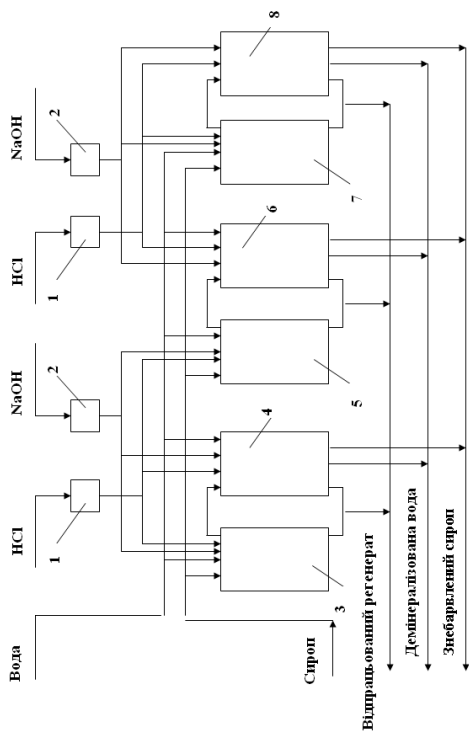


Рис. 13. Технологічна схема для знебарвлення сиропів глюкози та демінералізації води для потреб сучасного крохмале-цукрового комбінату

ВИСНОВКИ

Іонообмінні смоли широко застосовуються в харчовій промисловості для демінералізації, збагачення, полірування / знебарвлення та інших процесів. Зокрема, вони незамінні для виробництва цукрового буряка,

тростинного цукру та підсолоджувачів на основі крохмалю, включаючи сиропи з низьким еквівалентом декстрази, глюкози, фруктози та кукурудзяні сиропи з високим вмістом фруктози. В процесі досліджень було науково обґрунтовано та оптимізовано технологію іонообмінного очищення (знебарвлення та демінералізації) сиропів глюкози з використанням іонообмінних смол вітчизняного виробництва у порівнянні з імпортними аналогами. Найбільш придатними для знебарвлення сиропів патокового та глюкозного виробництва визнані іонообмінні смоли вітчизняного виробництва. Встановлено, що процес знебарвлення та демінералізація сиропу глюкози відбувається найбільш ефективно при використанні комбінованої системи катіоніт:аніоніт вітчизняного виробництва КСМ-2:АНС. Встановлено, що при співвідношенні КСМ-2:АНС=0.89:1 досягаються оптимальні характеристики сиропів глюкози, що також підтверджується зниженням іонної провідності сиропів глюкози з 350 мСм/см до 10 мСм/см. За результатами досліджень запропоновано технологічну схему знебарвлення сиропів глюкози та демінералізації води для потреб сучасного крохмалепатокового комбінату. Розроблено математичний опис відповідного процесу та отримано рівняння регресії, за допомогою чого встановлено, що на забарвленість сиропів і рН середовища значно впливає кількість катіоніту в системі катіоніт:аніоніт і температура процесу.

АНОТАЦІЯ

Іонний обмін – один з перспективних технологічних процесів, який широко використовується у різних галузях промисловості. В теперішній час асортимент іонітів нараховує сотні марок. Однак не всі з них характеризуються властивостями, які дають можливість використовувати іоніти у харчовій промисловості. Більшість іонітів призначені для видобування, розділення та концентрування іонних комплексів різних металів з розчинів, для очищення стічної та зворотньої води, а також для розділення різних речовин в хімічній промисловості.

Актуальність проведення даної роботи визначається необхідністю застосування іонообмінних смол для потреб сучасного крохмалепатокового комбінату. Іонообмінні смоли широко застосовуються в харчовій промисловості для демінералізації, збагачення, полірування / знебарвлення та інших процесів. Зокрема, вони незамінні для виробництва цукрового буряка, тростинного цукру та підсолоджувачів на основі крохмалю, включаючи сиропи з низьким еквівалентом декстрази, глюкози, фруктози та кукурудзяні сиропи з високим вмістом фруктози.

У роботі науково обґрунтовано та оптимізовано технологію іонообмінного очищення (знебарвлення та демінералізації) сиропів глюкози з використанням іонообмінних смол вітчизняного виробництва у порівнянні з імпортними аналогами. Встановлено, що процес знебарвлення та демінералізація сиропу глюкози відбувається найбільш ефективно при використанні комбінованої системи катіоніт:аніоніт вітчизняного виробництва КСМ-2:АНС. Встановлено, що при співвідношенні КСМ-2:АНС=0.89:1 досягаються оптимальні характеристики сиропів глюкози. За результатами досліджень запропоновано технологічну схему знебарвлення сиропів глюкози та демінералізації води для потреб сучасного крохмалепатокового комбінату. За розробленим математичним описом процесу та рівнянням регресії встановлено, що на забарвленість сиропів і рН середовища найбільше впливає кількість катіоніту в комбінованій системі катіоніт:аніоніт і температура процесу. Швидкість фільтрації в досліджуваному діапазоні впливає на забарвленість сиропів, і не впливає їх показник рН.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tomoya Shintani. Processing and Application of Starch in Food in Japan. *J Food Sci Nutr Res.* 2020; 3 (3): 140-152.
2. Грабовська О. В. Аналіз ринку крохмалю та крохмалепродуктів в Україні та його перспективи. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції цукровиків України «Перспективи розвитку цукрової промисловості України». – К.: НУХТ, 2019. – С. 76-81.
3. Грабовська О. В. Розвиток наукових основ, розроблення та удосконалення технологій цукристих крохмалепродуктів : автореф. дис. ... док. техн. наук : 05.18.05 – технологія цукристих речовин. Київ : Національний університет харчових технологій, 2010. 30 с.
4. Pezhman Zolfaghari, Neda Imani Payandeh Mortaza Golizadeh, Afzal Karimi, Amirali Ebadi Fard Azar. Decolourisation of beet sugar syrup using activated carbon and glucose oxidase enzyme. *Chemistry journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2020. 15(2). P. 54-61.
5. Mudoga H.L., Yucel H., Kincal N.S. Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresource Technology.* 2008. 99 (9). P. 3528-3533.
6. Nikfjam M., Razavi S.M.A., Khodaparast M.H.H., Behzad K., Novghabi M.S., Feizi J. Optimization of parameters of brix, flow rate and temperature in the process of raw sugar syrup decolorization by ozonation. *Journal of innovation in Food Science and Technoloege.* 2021. 13(1). P. 1-14.
7. Mebt Kibret. Decolorization of Raw Cane Sugar Syrup by using Activated Carbon Made from Sugarcane Bagasse. A Thesis submitted to The

School of Chemical and Bio Engineering. Addis Ababa University : Ethiopia. 2019. 110 p.

8. Çelebi İpek. Color formation in wheat starch based glucose syrups and use of activated carbons for sugar decolorization. A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university. 2006. 131 p.

9. Андріянова М. В., Головенко В. О., Голуб Л. С., Черваков О. В., Руднєва Л. Л. Математичне моделювання процесу іонообмінного очищення сиропів у крахмалопаточковій промисловості. *Науковий вісник Полтавського університету економіки і торгівлі*. 2022. № 3. С. 5-9. DOI: <https://doi.org/10.37734/2518-7171-2022-3-1>

Information about the author:

Andriianova Maryna Volodymyrivna,

Candidate of Chemical Sciences,

Associate Professor at the Department of Technology of Natural and Synthetic Polymers, Fats and Food Products

Ukrainian State University of Science and Technologies

2, Lazariana str., Dnipro, 49010, Ukraine