

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

УДК 664.162.038

DOI <https://doi.org/10.37734/2518-7171-2022-3-1>

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ІОНООБМІННОГО ОЧИЩЕННЯ СИРОПІВ У КРАХМАЛОПАТОКОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

М. В. АНДРІЯНОВА, кандидат хімічних наук, доцент;**В. О. ГОЛОВЕНКО**, кандидат технічних наук, доцент;**Л. С. ГОЛУБ**, кандидат технічних наук, доцент;**О. В. ЧЕРВАКОВ**, доктор технічних наук, професор;**Л. Л. РУДНЄВА**, кандидат технічних наук, доцент

(Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»)

Анотація. 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 декстрози, глюкози, фруктози та кукурудзяні сиропи з високим вмістом фруктози.

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

Встановлено, що більш ефективним є знебарвлення сиропів глюкози при використанні комбінованої системи катіоніт:аніоніт вітчизняного виробництва, ніж у разі застосування імпортних аналогів. Що також підтверджується зниженням іонної провідності сиропів глюкози з 350 мСм/см до 10 мСм/см.

За розробленим математичним описом процесу та рівнянням регресії встановлено, що на забарвленість сиропів і рН середовища значно впливає кількість катіоніту в системі катіоніт:аніоніт і температура процесу.

Ключові слова: сироп глюкози, забарвленість, очищення, демінералізація, моделювання, оптимізація.

Постановка проблеми в загальному вигляді.

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 [1-4].

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.

Іонообмінні смоли широко застосовуються в харчовій промисловості [5]. Зокрема, вони незамінні для виробництва бурякового, тростинного цукру та підсолоджувачів на основі крохмалю, включаючи сиропи з низьким еквівалентом декстрози, глюкози, фруктози та кукурудзяні сиропи з високим вмістом фруктози.

Іонообмінні смоли використовуються для демінералізації, збагачення, полірування /

знебарвлення та інших процесів. Відомо, що сироп може містити такі іони, як натрій (Na^+), калій (K^+), залізо (Fe^{2+}), магній (Mg^{2+}), кальцій (Ca^{2+}), Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , а також розчинний білок, органічні кислоти та інші органічні сполуки, які можуть впливати на колір сиропу [6].

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, високоефективних технологій іонообмінного очищення сиропів у крохмало-патоковій промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Технологічні аспекти розширення асортименту та / або заміна іонообмінних смол імпортного виробництва на смоли вітчизняного виробництва для знебарвлення та демінералізації

сиропів є актуальною проблемою, якій присвячено праці вітчизняних та зарубіжних вчених: О. В. Грабовської, І. В. Сирохмана, Mebt Kibret, Н. L. Mudoga та ін. [1-6]. Проте, залишаються невирішеними окремі сторони цієї проблеми і виникають нові виклики.

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

Матеріали і методи дослідження. 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 виробництва ДП «Смоли» (м. Кам'янське): 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» (Великобританія):

сильнокислотний катіоніт С150Н в H^+ формі; сильноосновний аніоніт А103С в OH^- формі;

Виклад основного матеріалу дослідження. Відомо, що сироп глюкози, який отримують гідролізом крохмалю, містить мінеральні речовини, забарвлюючі компоненти, які можуть бути представлені органічними кислотами, гідроксиметилфурфуролом та протейнові 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 (А103С:С150Н) виробництва (рис. 1).

Встановлено, що ефективність знебарвлення сиропів іонообмінними смолами вітчизняного виробництва (рис., криві 3 і 5) вища, ніж у разі застосування імпорتنих аналогів: сильнокислотного катіоніту С150Н і слабоосновного аніоніту А103С («PUROLITE Internation Limited», Англія) (рис., криві 2, 4).

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 забарвлюючих речовин. Це також можна підтвердити значним зменшенням іонної провідності з 350 мСм/см до 10 мСм/см та рН (рис. 2).

При пропусканні сиропу глюкози через іонообмінні смоли в однакових умовах ($T=70^\circ C$), що

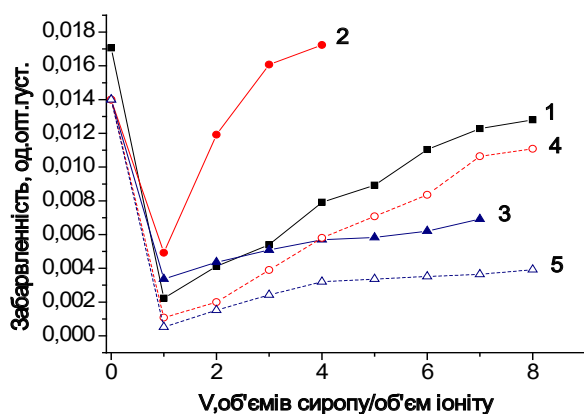


Рис. 1. Криві зміни забарвленості сиропу глюкози при його пропусканні через шар іонообмінної смоли: 1 – Аніоніт АНС (при $70^\circ C$); 2 – Катіоніт С150Н:Аніоніт А103С (при $70^\circ C$); 3 – Катіоніт КСМ-2:Аніоніт АНС (при $70^\circ C$); 4 – Катіоніт С150Н:Аніоніт А103С (при $60^\circ C$); 5 – Катіоніт КСМ-2:Аніоніт АНС (при $60^\circ C$). Співвідношення катіоніт:аніоніт = 1:1.

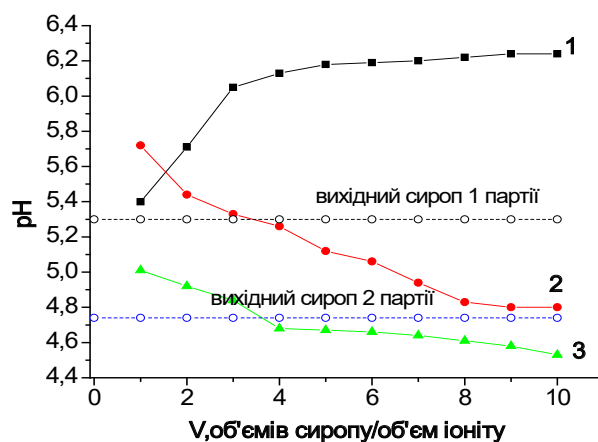


Рис. 2. Криві зміни рН сиропу глюкози при його пропусканні через шар іонообмінної смоли: 1 – аніоніт АНС (при $70^\circ C$); 2 – катіоніт С150Н:аніоніт А103С (при $70^\circ C$); 3 – катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при $70^\circ C$). Співвідношення катіоніт:аніоніт = 1:1.

відповідають вимогам технологічного процесу виробництва сиропу глюкози, було встановлено, що смоли закордонного виробництва втрачають здатність до знебарвлення сиропів вже на початку процесу знебарвлення (рис. 3, криві 1, 2). В той же час смоли вітчизняного виробництва ефективно знебарвлюють протягом тривалого часу (рис. 3, криві 3, 4).

Єдиним недоліком при використанні системи КСМ-2:АНС при співвідношенні 1:1 є те, що рН розчину сиропу глюкози у процесі знебарвлення поступово зменшується нижче допустимого значення (рН=4.6).

У зв'язку з цим були проведені 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 експерименту. Як основні фактори були обрані:

- X₁ – кількість см³ катіоніту до 1 см³ аніоніту;
- X₂ – температура процесу, °С;
- X₃ – 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 1.

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 попередньою серією експериментів. Як критерії оцінки впливу досліджуваних факторів обрано основні характеристики сиропів:

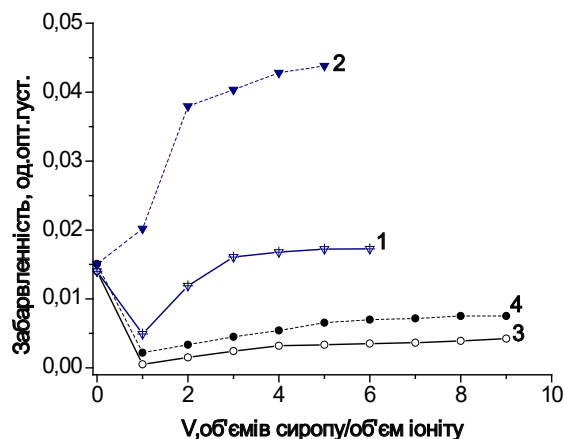


Рис. 3. Криві зміни забарвленості сиропу глюкози при його пропусканні через шар іонообмінної смоли та після термостатування:
 1 – Катіоніт С150Н:аніоніт А103S (при 70°С, без термостатування); 2 – Катіоніт С150Н:аніоніт А103S (при 70°С, після термостатування); 3 – Катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при 70°С, без термостатування); 4 – Катіоніт КСМ-2:аніоніт АНС (при 70°С, після термостатування)

- Y₁ – Забарвленість сиропу глюкози, од. опт. густ;
- Y₂ – рН сиропу глюкози.

Програма дослідження була закладена у матрицю планування:

Під час обробки результатів експериментів перевірка однорідності дисперсії здійснювалася за критерієм Кохрена, значимість коефіцієнтів рівняння регресії – за критерієм Стьюдента, адекватність рівнянь – критерію Фішера.

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

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

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

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

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 не впливає забарвленість сиропів, і впливає їх показник рН.

Висновки із зазначених проблем і перспективи подальших досліджень у поданому напрямі. Найбільш придатними для знебарвлення сиропів патокового та глюкозного виробництва

визнані іонообмінні смоли вітчизняного виробництва КСМ-2:АНС.

Встановлено, що процес знебарвлення та демінералізація сиропу глюкози відбувається найбільш ефективно при використанні комбінованої системи катіоніт:аніоніт вітчизняного виробництва КСМ-2:АНС.

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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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 Technoloe*. 2021. 13(1). P. 1-14.
5. 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.
6. Çelebi İpek. Color formation in wheat starch based glucose syrups and use of activated carbons for sugar decolorization. A thesis submitted to the graduate shool of natural and applied sciences of middle east technical university. 2006. 131 p.

REFERENCES

1. Elena Grabovska. The Advancing of Scientific Basing, Development and Improvement of Sugary Starch Products technologies. - Thesis for a Doctor's degree of technical sciences on a specialty 05.18.05 - Technology of Sugary Substances. – National University of Food Technologies, Kyiv, 2006. 30 p. [in Ukrainian].
2. 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.
3. 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.
4. 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 Technoloe*. 2021. 13(1). P. 1-14.
5. 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.
6. Çelebi İpek. Color formation in wheat starch based glucose syrups and use of activated carbons for sugar decolorization. A thesis submitted to the graduate shool of natural and applied sciences of middle east technical university. 2006. 131 p.

M. Andriianova, PhD, Associate Professor; **V. Holovenko**, PhD, Associate Professor; **L.S. Holub**, PhD, Associate Professor; **O. Chervakov**, Doctor of technical sciences, Professor; **Rudnieva L.L.**, PhD, Associate Professor (SHEI «Ukrainian State University of Chemical Technology»). **Mathematical modeling of the process ion-exchange purification of syrups in the starch-treacle industry**

Abstract. Ion exchange resins are widely used in the food industry for demineralization, enrichment, polishing / decolorization, and other processes. In particular, they are indispensable for the production of sugar beet, cane sugar and starch-based sweeteners, including low-equivalent dextrose, glucose, fructose and high-fructose corn syrups.

The purpose of the work is the scientific justification and optimization of the technology of ion-exchange purification (decolorization and demineralization) of glucose syrups using ion-exchange resins of domestic production in comparison with imported analogues.

It has been established that the decolorization of glucose syrups is more effective when using the combined cationite: anionite system of domestic production than when using imported analogues. This is also confirmed by a decrease in the ionic conductivity of glucose syrups from 350 mS/cm to 10 mS/cm.

According to the developed mathematical description of the process and the regression equation, it was established that the color of the syrups and the pH of the medium are significantly affected by the amount of cationite in the cationite: anionite system and the temperature of the process.

Key words: *glucose syrup, coloring, purification, demineralization, modeling, optimization.*