

# ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА КАРТОФЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

*Кривцун Л.В., к.т.н., Лукин Н.Д., д.т.н.*

*ФГБНУ ВНИИ крахмалопродуктов*

*Кудряшов В.Л., к.т.х.н.,*

*ФГБНУ ВНИИ пищевой биотехнологии*

*Ловкис З.В., член-корр. НАН Беларуси, Литвяк В.В., д.т.н.*

*РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию»*

*Ключевые слова: картофельный сок, мембранные процессы, керамические и полимерные мембраны, ультрафильтрация, обратноосмотические мембраны, картофельный концентрат*

Одной из наиболее важных проблем картофелекрахмального производства является переработка картофельного сока (КС) и мезги, которые являются вторичным сырьем и содержат большое количество биологически активных веществ.

Сам картофель кроме крахмала (целевого продукта) содержит протеин, жиры, клетчатку (нерастворимые пищевые волокна), органические кислоты, витамины (С, Е, РР, группы В и фолиевую кислоту),  $\beta$ -каротин и микроэлементы (калий, магний, кальций, фосфор, железо, натрий и др.), ферменты-катализаторы различных процессов.

В клубнях картофеля содержатся ферменты: фосфорилаза (катализатор присоединения глюкозы и др. органических молекул к фосфатной группе); амилаза (расщепляет крахмал); каталаза (катализирует реакцию разложения перекиси водорода); инвертаза (расщепляет сахарозу до фруктозы и глюкозы); полифенолоксидаза (катализирует реакцию окисления полифенолов с образованием хинонов); цитохромоксидаза (катализирует перенос электронов на кислород при биологическом окислении); пероксидаза (катализирует окисление с помощью  $H_2O_2$  неорганических и органических веществ); ликтолаза (катализирует образование этанола и молочной кислоты) и липоксигеназа (катализирует окисление полиненасыщенных жирных кислот). Следует отметить, что при тепловой обработке значительная часть полезных веществ КС теряется [1]. При переработке картофеля на крахмал по современной технологической схеме с использованием гидроциклонных установок образуются два продукта: крахмальная суспензия с концентрацией сухих веществ (СВ) 36-40 % и смесь мезги с КС с СВ = 6,5-7,0 % в количестве 120 т на 100 т перерабатываемого сырья. Эта смесь является побочным продуктом картофелекрахмального производства и требует дальнейшей переработки. При разделении смеси на центрифуге получают обезвоженную мезгу с СВ = 20 % и картофельный сок с СВ = 2-4 % [1, 2].

Для сохранения всех полезных веществ КС перспективными и эффективными являются мембранные процессы разделения, которые отличаются высокой селективностью и протекают при низких температурах [3-5].

Цель исследования – разработка технологии мембранного разделения и концентрирования КС, обеспечивающей максимальное использование его СВ, повышение ценности картофельного корма, КС и возврат в производство до 80 % воды.

КС для опытов получали из картофеля, измельченного на экспериментальной терочной машине, с последующим отжимом его из картофельной каши на соковыжималке СВР-01 через капроновое сито № 70. Осадок крахмала с мезгой разбавляли водой и вновь отжимали на соковыжималке для получения соковой воды. КС и соковую воду отстаивали для удаления из них крахмала и мелкой мезги. Исходный раствор КС получали после смешивания КС и соковой воды, контролируя СВ смеси по автоматическому рефрактометру марки АТР.

В качестве мембран на ступени ультрафильтрации выбраны следующие мембранные элементы: рулонные полимерные мембранные элементы марки ЭРУ-20 и ЭРУ-50 (на основе мембраны УПМ – ультрафильтрационная полисульфонамидная мембрана) производства

ЗАО НТЦ «Владипор»; трубчатые керамические мембранные элементы марки КУФЭ 67 кДа производства НПО «Керамикфильтр» и керамические мембранные элементы INOPOR производства INOPOR® GmbH. Для второй ступени разделения выбраны обратноосмотические рулонные мембранные элементы марки XLE производства американской фирмы Filmtec и ЭРО-КНИ производства ЗАО НТЦ «Владипор» (на основе мембран фирмы Hydranautisc, ESPA).

Исследования проводили на универсальной пилотной установке со сменными мембранными аппаратами в опытно-промышленном производстве ВНИИ крахмалопродуктов. Установка представляет собой циркуляционный контур, состоящий из питающей емкости, питающего насоса, циркуляционного насоса, мембранного аппарата, теплообменника, арматуры, манометров, термометра [5].

Основными показателями эффективности работы систем мембранной фильтрации являются удельная производительность (проницаемость) мембраны  $q$ , селективность  $R$ , фактор концентрирования  $mv$ .

Удельную производительность мембраны определяли по формуле:

$$q = \frac{V}{F \cdot \tau} \frac{л}{м^2 \cdot час}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем полученного ультрафильтрата в м<sup>3</sup>(л);

$F$  – поверхность мембраны в м<sup>2</sup>;

$\tau$  – продолжительность процесса ультрафильтрации, час.

Селективность  $R$  описывается отношением разности концентраций примеси в исходной воде  $C_{исх}$  и в фильтрате  $C_{фил}$  к ее концентрации в исходной воде и выражается в процентах:

$$R = \frac{C_{исх} - C_{фил}}{C_{исх}} \times 100\% = \left(1 - \frac{C_{фил}}{C_{исх}}\right) \times 100\%. \quad (2)$$

Фактор концентрирования  $mv$  – это отношение объема исходного раствора к объему раствора, находящемуся в установке.

#### 1. Исследование разделения КС на ступени ультрафильтрации

1.1. При концентрировании 2 %-го КС через мембрану УПМ-20 и УПМ-50 давление на входе в аппарат составляло  $P_1 = 0,35$  МПа, на выходе  $P_2 = 0,3$  МПа. Площадь мембран – 0,3 м<sup>2</sup>. Температуру КС в системе поддерживали в пределах  $T = 40$  °С. Выявлена недостаточная эффективность этих мембран для применения в производственных условиях.

1.2. Для испытания отечественного керамического мембранного элемента марки КУФЭ с номиналом пор 67 кДа (30 нм) и керамического мембранного элемента марки INOPOR 70 кДа (30 нм) получали КС с содержанием сухих веществ 2,6 % и 3,08 %, соответственно. Установка работала в следующем режиме:  $P_1 = 0,35$  МПа,  $P_2 = 0,25$  МПа,  $T = 45$  °С.

Получено, что производительность мембраны КУФЭ при концентрировании разбавленного КС снижается до 85 л/м<sup>2</sup>·ч и выходит на плато, а мембраны INOPOR – остается в пределах 170 л/м<sup>2</sup>·ч.

Исходя из этого, для дальнейших исследований выбраны трубчатые керамические мембранные элементы фирмы INOPOR.

1.3. При оптимизации процесса ультрафильтрации картофельного сока с применением керамических мембран INOPOR определяли наиболее подходящий номинал пор селективного слоя керамической мембраны на стадии ультрафильтрации КС путем проведения многофакторного эксперимента, для чего были выбраны мембраны с номиналами пор 10 нм, 30 нм и 70 нм.

По экспериментальным данным для расчета оптимальных параметров составлена матрица некомпозиционного плана второго порядка. Исследовано влияние на процесс ультрафильтрационного разделения КС четырех факторов: температуры  $T$ , °С – на уровнях 35, 45 и 55; концентрации исходного продукта  $c$ , % – на уровнях 2, 4 и 6; трансмембранного давления  $P$ , МПа – на уровнях 0,3 (~3 атм), 0,4 и 0,5; диаметра пор  $d$ , нм – на уровнях 10, 30 и 70. За критерии оптимизации выбраны содержание сухих веществ ультрафильтрата  $СВ$ , % и удельная производительность по ультрафильтрату  $G$ , л/м<sup>2</sup>·ч. Общий объем исходного

раствора КС с содержанием СВ 2, 4 и 6 % составлял 10 л. Объем фильтрата – 5 л, концентрата – 5 л. Фактор концентрирования во всех опытах равен 2.

При концентрировании КС на мембране INOPOR 10 нм установлено, что с увеличением содержания СВ КС с 2 до 4 % повышается удельная производительность мембраны. Для КС с СВ = 6 % такой закономерности нет.

С увеличением давления более высокие значения удельной производительности мембраны INOPOR 30 нм также наблюдаются при разделении КС с содержанием СВ 2 и 4 %.

Исследования по разделению КС на керамической мембране INOPOR 70 нм в основном проведены при содержании СВ сока 2 и 4 %. При разделении сока с СВ = 6 % начальная удельная производительность не превышала 40 л/м<sup>2</sup>·ч и продолжала снижаться с выходом на режим разделения. В связи с этим опыты с концентрацией СВ = 6 % на мембране с номиналом пор 70 нм не были доведены до фактора концентрирования 2.

Данные исследований, полученные при выполнении многофакторного эксперимента по концентрированию КС на керамических мембранах марки INOPOR, обработаны по некомпозиционному плану второго порядка 3(к-р) (планы Бокса-Бенкина) с применением компьютерной программы «STATISTICA Advanced+QC 9». Полученное уравнение для расчета удельной производительности мембраны по фильтрату имеет следующий вид:

$$q = -358,85 + 0,0207 \cdot T^2 + 54,13 \cdot c - 4,89 \cdot c^2 + 122,05 \cdot P - 12,924 \cdot P^2 + 2,841 \cdot d - 0,0204 \cdot d^2 - 0,0247 \cdot T \cdot d - 0,744 \cdot c \cdot d. \quad (3)$$

Коэффициент корреляции уравнения (3)  $r \geq 0,977$ .

Формула расчетных значений концентраций сухих веществ фильтрата (пермеата):

$$CB_{перм} = -0,36 + 1,052 \cdot c - 0,0544 \cdot c^2 + 0,0221 \cdot d - 0,00016 \cdot d^2 - 0,00219 \cdot T \cdot P - 0,00394 \cdot c \cdot d$$

Расчетным путем и графически определено, что оптимальным для проведения процесса ультрафильтрации является давление 0,47 МПа. При этом давлении достигается определенное равновесие между образованием и удалением слоя геля за счет влияния турбулентности потока на поверхности селективного слоя мембраны.

На рис. 1 отображены оптимальные показатели процесса ультрафильтрации при работе с мембраной INOPOR 30 нм.

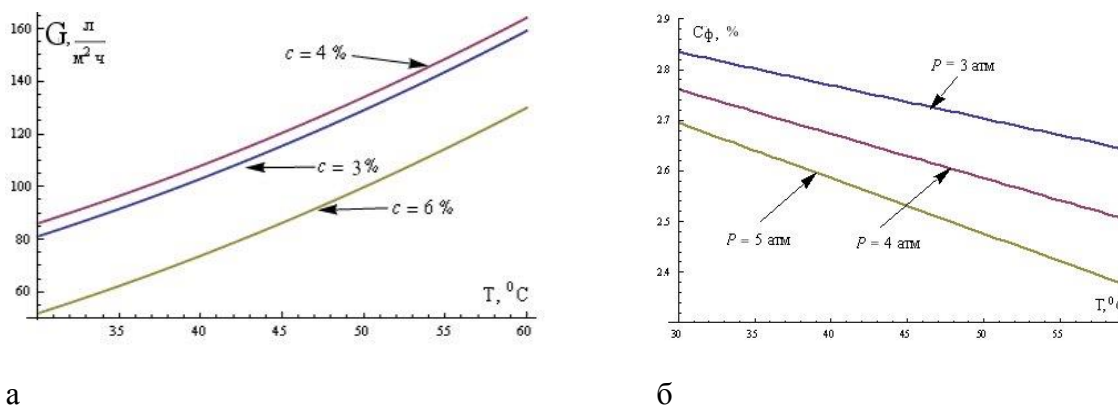


Рис.1. Процесс ультрафильтрации на мембране INOPOR при диаметре пор 30 нм:

а – зависимость удельной производительности от температуры при различной концентрации КС и давлении 0,47 МПа; б – зависимость концентрации СВ пермеата от температуры при различном давлении и концентрации исходного продукта 3,5 % СВ

На рис. 2 приведена зависимость содержания СВ в фильтрате от номинала пор  $d$  ультрафильтрационной керамической мембраны INOPOR и исходного содержания сухих веществ в продукте  $c$

2. При двухступенчатом концентрировании на первой ступени, ультрафильтрации, КС освобождается от взвешенных веществ. На второй ступени, с применением

обратноосмотических мембран, достигается максимальное концентрирование растворенных веществ ультрафильтрата.

2.1. Двухступенчатое разделение КС с СВ = 3,8 % проводили на ультрафильтрационной мембране INOPOR 30 нм при трансмембранном давлении  $P = 0,47$  МПа и температуре  $T = 45$  °С и на обратноосмотической мембране марки XLE фирмы Filmtec. Полученный на первой ступени ультрафильтрат с СВ = 2,87 % подавали на ступень обратного осмоса с рулонным мембранным элементом XLE при  $P = 1,8$  МПа.

Конечный фильтрат получали с СВ не более 0,1 %.

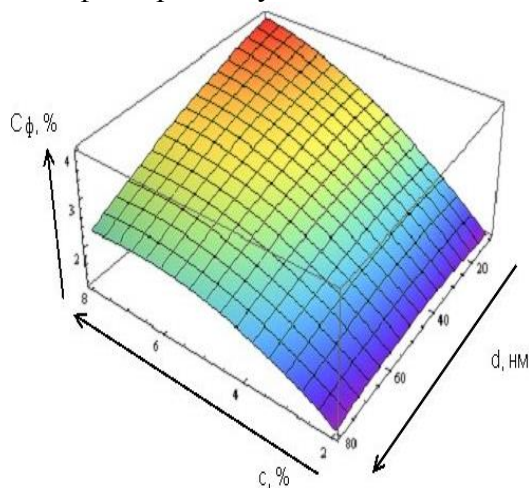


Рисунок. 2. Показатели процесса ультрафильтрации на мембране INOPOR

2.2. Двухступенчатое разделение КС с СВ = 3,5 % проводили на мембранном элементе INOPOR 30 нм при  $P = 0,47$  МПа и температуре  $T = 45$  °С; полученный фильтрат с СВ = 2,56 % концентрировали на мембранной установке, оснащенной отечественной низконапорной обратноосмотической мембраной ЭРО-КНИ при  $P = 1$  МПа и  $T = 40$  °С. Конечный фильтрат получали с СВ не более 0,05 %. Результаты исследований приведены в таблице.

2.3. При разделении ультрафильтрата КС на обратноосмотическом мембранном элементе высокого давления марки ЭРО ( $P = 5$  МПа,  $T = 40$  °С) получена примерно вдвое большая удельная производительность мембраны.

На основании проведенных исследований предложена аппаратно-технологическая схема двухступенчатого концентрирования КС для случая его использования в установке получения сухого корма в животноводстве (рис. 3).

Таблица 1 - Физико-химические характеристики образцов разделения картофельного сока, полученных на мембранах INOPOR 30 нм и ЭРО-КНИ

Наименование	СВ, %	Содержание, % на СВ			Оптическая плотность при 400 нм
		Сырого протеина (N×6,25)	РВ	Зола	
на мембране INOPOR 30 нм					
Исходный картофельный сок, рН=4,9	3,50	41,72	18,84	21,20	–
Ультрафильтрат	2,56	40,84	19,90	23,60	0,795
Ультраконцентрат	5,30	49,86	9,73	24,78	–
ОО-фильтрат	0,05	10,58	0,6	0	0,014
ОО-концентрат	4,61	40,20	12,0	8,86	–
на мембране ЭРО-КНИ					
Исходный картофельный сок, рН=4,9	3,50	39,60	19,70	12,84	–
Ультрафильтрат	2,80	6,00	21,60	20,42	0,620
Ультраконцентрат	10,96	49,39	13,90	21,33	–
ОО-фильтрат	0,05	11,00	0,4	1,0	0,015
ОО-концентрат	22,00	41,68	10,8	21,77	–

При проведении испытаний мембранной технологии разделения и концентрирования картофельного сока достигнута концентрация СВ в обратноосмотическом фильтрате до 22 % при рабочем давлении 5,0 МПа.

Разработанная технология может найти широкое применение на предприятиях крахмалопаточной отрасли России и Беларуси при получении концентрата КС.

В Беларуси существует технология получения картофельного концентрата, включающая следующие стадии: приемку картофеля, мойку клубней и отделение камней, очистку картофеля, инспекцию, разваривание картофеля, осахаривание разваренной массы, осветление осахаренной массы, упаривание до  $70 \pm 2$  % СВ, подкисление концентрата и термообработку [6, 7]. Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании мембранной технологии концентрирования КС для его ультрафильтрационного разделения рекомендуются керамические ультрафильтрационные мембранные элементы марки INOPOR. На основании математической модели определены параметры процесса ультрафильтрации картофельного сока: трубчатая керамическая мембрана фирмы INOPOR с номиналом пор 30 нм; трансмембранное давление  $P = 0,47$  МПа; температура  $T = 45$  °С; содержание СВ исходного картофельного сока 3,5 %.

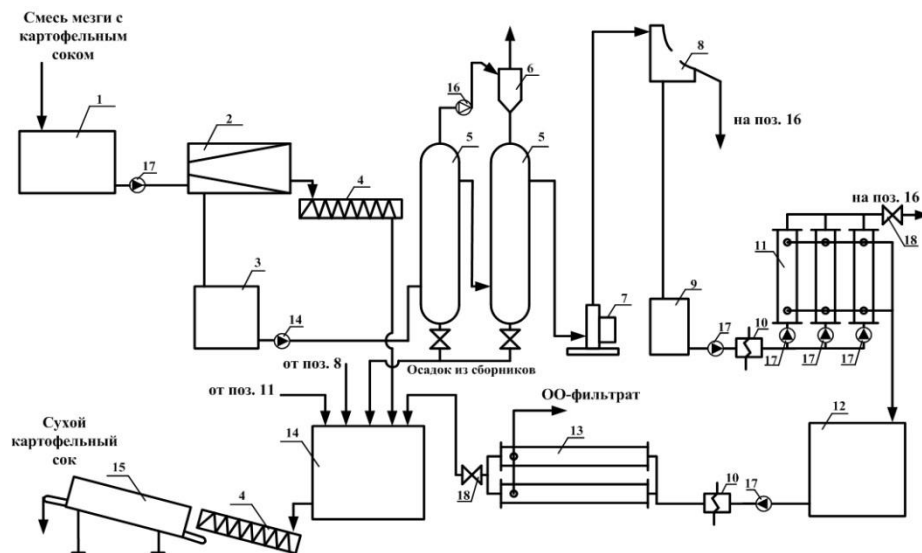


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема разделения и концентрирования картофельного сока и получения сухого корма:

1 – сборник смеси мезги и картофельного сока; 2 – центрифуга; 3,5,9 – сборники картофельного сока; 4 – винтовой конвейер; 6 – циклон; 7 – плунжерный насос; 8 – дуговое сито; 10 – теплообменник; 11 – УФ-модуль; 12 – сборник УФ-фильтрата; 13 – ОО-модуль; 14 – сборник сырого картофельного корма; 15 – сушилка универсальная; 16 – вентилятор-пеноегаситель; 17 – центробежный насос; 18 – вентиль

Установлено, что на второй ступени разделения картофельного сока могут быть рекомендованы полимерные обратноосмотические мембранные элементы ЭРО фирмы ЗАО НТЦ «Владипор». При этом процесс двухступенчатого разделения и концентрирования картофельного сока позволяет получить ОО-концентрат с 22-24 % СВ, что обеспечивает концентрирование исходного картофельного сока до 88 % СВ.

#### Литература:

1. Андреев Н.Р. Основы производства нативных крахмалов. – М.: Пищепромиздат, 2001. – 289 с.
2. Лукин Н.Д., Холмянский Ю.А., Плотников А.А., Кривцун Л.В. Малотоннажное картофелекрахмальное производство // Труды Международной научно-практической конференции «Импортозамещение

продуктов глубокой переработки зерна и картофеля». 24 декабря 2014 г. – М.: ФГБНУ ВНИИК, 2014. – С.187-190

3. Кудряшов В.Л., Храмов Д.И., Лукин Н.Д., Кривцун Л.В. Роль и место инновационных мембранных технологий при производстве импортозамещающих продуктов из картофеля. – Там же. – С.135-140

4. Кудряшов В.Л., Лукин Н.Д. Унифицировано-гибкий сквозной аграрно-пищевой комплекс по производству кормовых и пищевых добавок из вторичного сырья картофелекрахмального производства и зеленого сока трав // Материалы XII Межд. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии в пищевой промышленности» (Минск, 2-3 окт. 2013 г.). – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – С.198-204.

5. Лукин Н.Д., Волков Н.Д., Кривцун Л.В. Исследование разделения картофельного сока с использованием отечественных мембран // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2014. – № 2. – С. 24-26.

6. Пушкарь, А.А. Способ получения картофельного концентрата: Патент № 13232. ВУ, МПК7 А 23L 2/385 / А.А. Пушкарь, Д.В. Хлиманков, В.В. Литвяк, З.В. Ловкис, Т.М. Тананайко; заявка № а20081375; заявитель РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию». – заявл. 30.10.2008; опубл. 30.06.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – 7 с.

7. Ловкис, З.В. Способ получения картофельного концентрата: Патент № 15570. ВУ, МПК7 А 23L 2/385 / З.В. Ловкис, В.В. Литвяк, Т.М. Тананайко, Д.В. Хлиманков, А.А. Пушкарь, Л.Г. Сергеенко; заявка №а20101164; заявитель РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию». – заявл. 30.07.2010; опубл. 28.02.2012 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – 7 с.

## **ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ПРИ СОЗРЕВАНИИ МЯСА**

*Кудряшов Л.С. д-р техн. наук  
ФГБНУ ВНИИМП им.В.М.Горбатова*

*Ключевые слова: ионы кальция, коннектин, небулин, десмин, концентрация, АТФ-аза, миозин, цитоскелет, паратропомиозин*

Кальций один из наиболее распространенных на Земле химических элементов, а по относительному содержанию в организме млекопитающих он уступает лишь водороду, углероду, азоту, кислороду и натрию. У современных многоклеточных организмов натрий и кальций - это основные ионы внеклеточной среды. Гормоны и другие, биологически активные вещества вызывают быстрые кратковременные изменения тока ионов кальция через плазматическую мембрану клетки. Вследствие чего ионы кальция служат внутриклеточным медиатором, воздействующим на разнообразные обменные процессы. Вместе с тем следует иметь в виду, что примерно 90 % всего кальция сосредоточено в костных тканях и не может быть быстро мобилизовано. Поэтому кости в организме не только служат структурной основой организма, но также выступают в роли накопителя кальция. Оставшийся 1% кальция, находящийся в крови и тканях [1].

Внутриклеточная концентрация «свободного» кальция, т.е. не ассоциированного с белками и низкомолекулярными веществами в десятки тысяч раз ниже концентраций таких катионов, как  $K^+$ ,  $Na^+$  или  $Mg^{2+}$ . Именно благодаря чрезвычайно низкой концентрации кальция в саркоплазме клеток и существованию высоких градиентов  $Ca^{2+}$  на клеточных мембранах, этот ион играет ключевую роль в жизнедеятельности практически всех животных и растительных организмов. В настоящее время установлено, что во всех типах клеток наблюдаются периодические изменения концентрации саркоплазматического  $Ca^{2+}$  от  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  М до  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  М, которые индуцируются различными физиологически