

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*на правах рукописи*



ГАВРИШ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ  
НАНОФИЛЬТРАЦИОННОГО ПЕРМЕАТА МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ  
МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА**

Специальность 4.3.3. Пищевые системы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Мамай Дмитрий Сергеевич

Ставрополь – 2026

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение.....	4
Глава 1. Состояние вопроса, цель и задачи исследований .....	11
1.1 Мембранные технологии в молочной промышленности.....	11
1.2 Переработка сточных вод молокоперерабатывающих предприятий мембранными методами .....	22
1.3 Перспективы использования обратноосмотического ретентата молочного происхождения как солезаменителя в молочных продуктах .....	29
1.4 Основные сведения об айране и предпосылки для использования солезаменителя в его составе .....	32
Глава 2. Материалы, методы и организация проведения исследований.....	38
2.1 Организация и схема проведения исследований .....	38
2.2 Объекты и методы исследований .....	39
2.3 Технологическое оборудование, использованное для проведения исследований .....	42
Глава 3. Исследование основных параметров переработки НФ пермеатов ОО.....	44
3.1 Исследование состава и свойств пермеата нанофильтрации молочного сырья.....	44
3.2 Исследование параметров переработки НФ пермеатов обратным осмосом ....	48
3.2.1 Исследование влияния давления на производительность ОО при переработке НФ пермеата молочного сырья.....	49
3.2.2 Исследование влияния продолжительности фильтрации на производительность ОО .....	55
3.2.3 Исследование зависимости качественных характеристик ОО ретентата и пермеата от параметров фильтрации .....	58
3.3 Исследование осадкообразования в ретентате при обратноосмотической переработке НФ пермеата молочного сырья.....	66
3.4 Исследование коррозионных процессов металла в процессе хранения ОО пермеата.....	69
3.5 Исследование микробиологических показателей НФ пермеата, очищенного методом ОО, при моделировании условий производственного хранения.....	73

Глава 4. Практическая реализация результатов исследования .....	78
4.1 Практическое использование ОО пермеата, полученного при переработке НФ пермеата.....	78
4.2 Практическое использование ОО ретентата .....	79
4.2.1 Исследование коммерческих образцов айрана .....	79
4.2.2 Подбор рецептуры и органолептические исследования айрана с обратнoосмотическим ретентатом .....	83
4.3 Определение хранимоспособности айрана с добавлением ОО ретентата .....	92
Глава 5. Разработка технологии переработки НФ пермеата с использованием ОО ретентата в производстве айрана.....	95
5.1 Технологическая схема производства айрана по разработанной технологии..	95
5.2 Оценка экономического эффекта от переработки НФ пермеата на молокоперерабатывающем предприятии .....	100
Заключение .....	107
Список сокращений и условных обозначений.....	109
Список литературы .....	110
Приложение А Патент на изобретение № 2827192 .....	128
Приложение Б Технические условия. Айрана с добавлением минеральных веществ молока.....	129
Приложение В Технические условия. Продукт переработки молока безбелковый. Обратнoосмотический ретентат.....	130
Приложение Г Технологический регламент на производство воды из продуктов мембранной обработки молочного сырья.....	131
Приложение Д Акт изготовления опытных образцов .....	132
Приложение Е Акт приемочных испытаний .....	134
Приложение Ж Акт опытно-производственной выработки айрана .....	137
Приложение И Протокол лабораторных исследования промышленного ОО пермеата.....	139
Приложение К Бланки опроса для органолептического теста .....	141

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Молочная промышленность относится к числу отраслей с высоким удельным водопотреблением и образованием значительных объемов сточных вод [1]. На каждый литр переработанного молока может приходиться до 10 л воды, используемой на технологические и санитарно-гигиенические нужды, в зависимости от ассортимента выпускаемой продукции [2, 3]. Сточные воды молочных предприятий характеризуются высоким содержанием органических веществ, включая белки, жиры, углеводы и минеральные соли, что делает их одной из наиболее проблемных категорий отходов пищевого производства.

Сокращение объемов сточных вод и их утилизация на предприятиях молочной промышленности являются важными задачами, решение которых требует внедрения ресурсосберегающих технологий. Особую актуальность приобретает рекуперация отдельных фракций сточных вод, которые после соответствующей обработки могут быть возвращены в технологический цикл предприятия.

Мембранные технологии позволяют сократить объемы сточных вод на предприятиях молочной промышленности [4–9]. После удаления белков и лактозы из молочной сыворотки образуются потоки, относящиеся к категории побочных продуктов молочного производства, которые могут быть переработаны и использованы в различных целях предприятия.

Особый интерес представляет нанофильтрационный (НФ) пермеат – побочный продукт, формирующийся после отделения белков и лактозы при переработке сыворотки или ультрафильтрационных (УФ) пермеатов. Он характеризуется низкой концентрацией органических и минеральных веществ и может составлять до 70–80 % объема перерабатываемого сырья. Благодаря низкому содержанию сухих веществ НФ пермеат рассматривается как

потенциальный источник воды, пригодной для использования в молочном производстве. Одним из мембранных методов, позволяющих эффективно перерабатывать НФ пермеат, является обратный осмос (ОО), обеспечивающий концентрирование остаточных растворенных веществ и получение ОО пермеата высокой степени очистки.

Для ОО ретентата характерно преобладание массовой доли калия над натрием. В связи с этим использование ОО ретентата в рецептурах молочных продуктов, в частности айрана, может способствовать повышению содержания калия, что имеет важное значение в контексте профилактики сердечно-сосудистых заболеваний [10–12].

**Степень разработанности темы исследования.** Научные изыскания в области глубокой переработки вторичного молочного сырья проводят специалисты ФГАОУ ВО СКФУ, ФГБОУ ВО КемГУ, ГБУ ЯО ЯГИКСПП, ФГБОУ ВО ВГУИТ, Юго-Восточного исследовательского центра молочных продуктов (университет штата Северная Каролина), Датского технического университета и пр. Существенный вклад в разработку данной тематики внесли: А. Г. Храмцов, А. Ю. Просеков, И. А. Евдокимов, С. П. Бабенышев, Л. А. Остроумов, К. К. Полянский, А. И. Гнездилова, Г. Б. Гаврилов, Е. И. Мельникова, Ni Cheng, David Barbano, Brandon Carter и др.

Использование баромембранных процессов при переработке молочного сырья является одним из перспективных и активно изучаемых направлений в молочной промышленности. При этом переработка и целенаправленное использование НФ пермеата в научных публикациях освещены фрагментарно. Несмотря на наличие промышленной практики обратноосмотической переработки НФ пермеата, сведения о режимах процесса в открытых источниках представлены ограниченно; не изучено влияние технологических параметров на состав и физико-химические свойства получаемых пермеата и ретентата. Кроме того, отсутствует систематизированное обоснование возможностей практического применения ОО ретентата, полученного из НФ пермеата, в пищевых производствах. Это определяет

актуальность и необходимость проведения комплексных исследований в данном направлении.

**Цель и задачи исследований.** Целью исследований является разработка технологии переработки нанофильтрационного пермеата молочного сырья методом обратного осмоса.

Задачи, решаемые в рамках работы:

- 1) изучить состав и свойства НФ пермеатов молочного сырья;
- 2) изучить влияние параметров процесса ОО на производительность по пермеату;
- 3) изучить состав и свойства продуктов обратноосмотической переработки НФ пермеата – ОО пермеата (воды для производственных нужд) и ОО ретентата, содержащего минеральные вещества молока;
- 4) оценить коррозионную активность ОО пермеата в отношении пищевой нержавеющей стали при хранении;
- 5) исследовать микробиологические показатели ОО пермеата при моделировании производственных условий хранения;
- 6) разработать рецептуру и технологию айрана с добавлением ОО ретентата в качестве солезаменителя;
- 7) рассчитать экономический эффект от внедрения разработанной технологии переработки НФ пермеата.

**Научная новизна работы.** Установлены закономерности изменения содержания сухих веществ, удельной электропроводности (УЭП), рН и титруемой кислотности ОО пермеата в зависимости от давления при обратноосмотической переработке НФ пермеата, а также от содержания сухих веществ в ОО ретентате. Проведена оценка микробиологической стабильности ОО пермеата в условиях, моделирующих промышленное хранение, установлены допустимые сроки хранения ОО пермеата.

Определен минеральный состав ОО ретентата, полученного при переработке НФ пермеата. Обоснована возможность использования ОО ретентата в рецептуре айрана для снижения массовой доли натрия.

Установлено, что снижение селективности НФ мембран в процессе длительной эксплуатации (около 700 производственных циклов) приводит к увеличению содержания лактозы в сухом веществе НФ пермеата на 35 % по сравнению с пермеатом, полученным на новых мембранах (до 100 производственных циклов). При этом эксплуатация НФ мембран не оказывала существенного влияния на концентрацию кальция и магния в НФ пермеате (не более  $6,6 \pm 4,1$  мг/кг и  $1,9 \pm 1,2$  мг/кг соответственно; около 700 производственных циклов).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Расширены научные представления о составе и свойствах пермеата, полученного в процессе нанофильтрации смеси УФ пермеатов подсырной и творожной сыворотки, обезжиренного молока. Установленные закономерности позволяют прогнозировать изменения удельной электропроводности ОО пермеата в зависимости от давления и содержания сухих веществ в ОО ретентате при обратноосмотической переработке НФ пермеата, что может быть использовано при промышленной реализации процесса для оперативного контроля качества ОО пермеата на выходе из мембранного элемента.

Практическая значимость результатов работы заключается в разработке технологии переработки НФ пермеата методом обратного осмоса для получения ОО пермеата, пригодного для использования в технологических процессах, а также в разработке технологии производства айрана с 50%-ной заменой поваренной соли ОО ретентатом, обеспечивающей снижение содержания натрия в продукте без изменения традиционного вкуса и возникновения пороков продукта. Разработки защищены патентом (Приложение А).

Разработана техническая документация на айран с добавлением ОО ретентата, содержащего минеральные вещества молока ТУ 10.51.52–130–00437062–2025 «Айран с добавлением минеральных веществ молока», а также на ОО ретентат ТУ 10.51.56–129–00437062–2025 «Продукт переработки молока безбелковый. Обратноосмотический ретентат» (Приложения Б и В).

Разработанная технология прошла успешную апробацию в промышленных условиях на АО «Молочный комбинат «Ставропольский». Проведены производственные выработки ОО пермеата в соответствии с технологическим регламентом предприятия ТР 10.51.56.490–014–02067965–2024 (Приложения Г–Е), а также опытно-производственная выработка айрана с добавлением ОО ретентата (Приложение Ж).

**Методология и методы исследований.** Промышленный процесс переработки НФ пермеата моделировали на пилотной ОО установке. Выбор методов анализа осуществлялся с учетом рекомендаций и указаний нормативных документов, действующих в РФ, за исключением случаев, требующих нестандартных методов исследования. Исследование состава НФ пермеатов, ОО ретентатов и пермеатов, образцов айрана проводили при помощи следующих инструментальных методов анализа: высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) (содержание углеводов), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (содержание минеральных элементов); общий азот определяли по Кьельдалю (содержание общего азота).

Нормальность распределения значений, полученных в нескольких повторностях измерения, проверяли по критерию Шапиро-Уилка. Для определения статистической значимости различий между двумя группами значений использовали двухвыборочный t-критерий Стьюдента для независимых выборок. Статистическую значимость различий между несколькими группами значений определяли посредством дисперсионного анализа с апостериорным тестом Тьюки (Tukey HSD test), уровень значимости  $p < 0,05$ , если не указано иное.

**Положения, выносимые на защиту:**

- состав и свойства НФ пермеата молочного сырья;
- зависимость потока через мембрану и свойств ОО пермеата от давления при переработке НФ пермеата обратным осмосом;
- микробиологические показатели ОО пермеата, полученного из НФ пермеата молочного сырья, в условиях моделируемого хранения;

– рецептура и технология производства айрана с использованием ОО ретентата в качестве солезаменителя.

**Степень достоверности результатов.** Полученные результаты основаны на экспериментальных данных, собранных с использованием высокоточных методов физико-химического анализа. Для подтверждения воспроизводимости проведенных измерений приведены описательные статистические показатели, отражающие степень вариативности данных в исследуемых выборках.

**Апробация результатов.** Основные результаты научной деятельности были представлены и обсуждены на международных и всероссийских научно-практических конференциях: XXII Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы техники и технологии пищевых производств», г. Барнаул, 2022 г.; X и XI ежегодные научно-практические конференции Северо-Кавказского федерального университета «Биоразнообразие, биоресурсы, вопросы биотехнологии и здоровье населения Северо-Кавказского региона», г. Ставрополь, 2023–2024 гг.; XVI Международная научная конференция «Мембраны–2025», г. Минск, Республика Беларусь, 2025 г.; а также на национальной с международным участием научно-практической конференции «Инновационные направления развития в образовании, экономике, технике и технологиях», г. Ставрополь, 2025 г.

Основные результаты прошли практическую апробацию в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме: «Создание первого в России высокотехнологичного производства пребиотика лактулозы и функциональных молочных ингредиентов для импортозамещения в медицине, ветеринарии, детском питании, производстве лечебно-профилактических продуктов для людей и животных», выполняемого АО «Молочный комбинат «Ставропольский» и СКФУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-11-2022-021 от 07.04.2022 г.).

Результаты диссертационной работы отражены в 7 публикациях, из них 2 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, получен 1 патент РФ на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Текст диссертации включает в себя введение, пять глав, заключение, список литературы, содержащий 167 источников, девять приложений. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, включает 33 рисунка и 40 таблиц.

## Глава 1. Состояние вопроса, цель и задачи исследований

### 1.1 Мембранные технологии в молочной промышленности

Молоко коров в среднем содержит около 87 % воды и 12–14 % СВ, из них 3,0–3,5 % жиров, 3,3 % белков (2,8 % казеина и 0,5–0,6 % сывороточных белков), 4,8 % лактозы, около 0,8 % минеральных веществ. Энергетическая ценность 100 г молока составляет 250 кДж, или 60 ккал [13]. Будучи сложной пищевой системой, включающей все основные группы макронутриентов, молоко представляет собой уникальный объект для мембранного фракционирования. При помощи мембранных технологий возможно эффективное и избирательное выделение белков, жиров, углеводов и минералов молока. Полученные компоненты пользуются высоким спросом в различных отраслях пищевой промышленности.

Экспансия мембранных процессов в молокопереработке берет начало в 1970-х гг. С тех пор и по настоящее время мембраны, оборудование и технологии непрерывно совершенствуются [14–17]. В зависимости от размера пор мембраны принято выделять четыре основных мембранных процесса, осуществляемых под давлением: микрофльтрация, ультрафльтрация, нанофльтрация и обратный осмос (рисунок 1.1) [18].

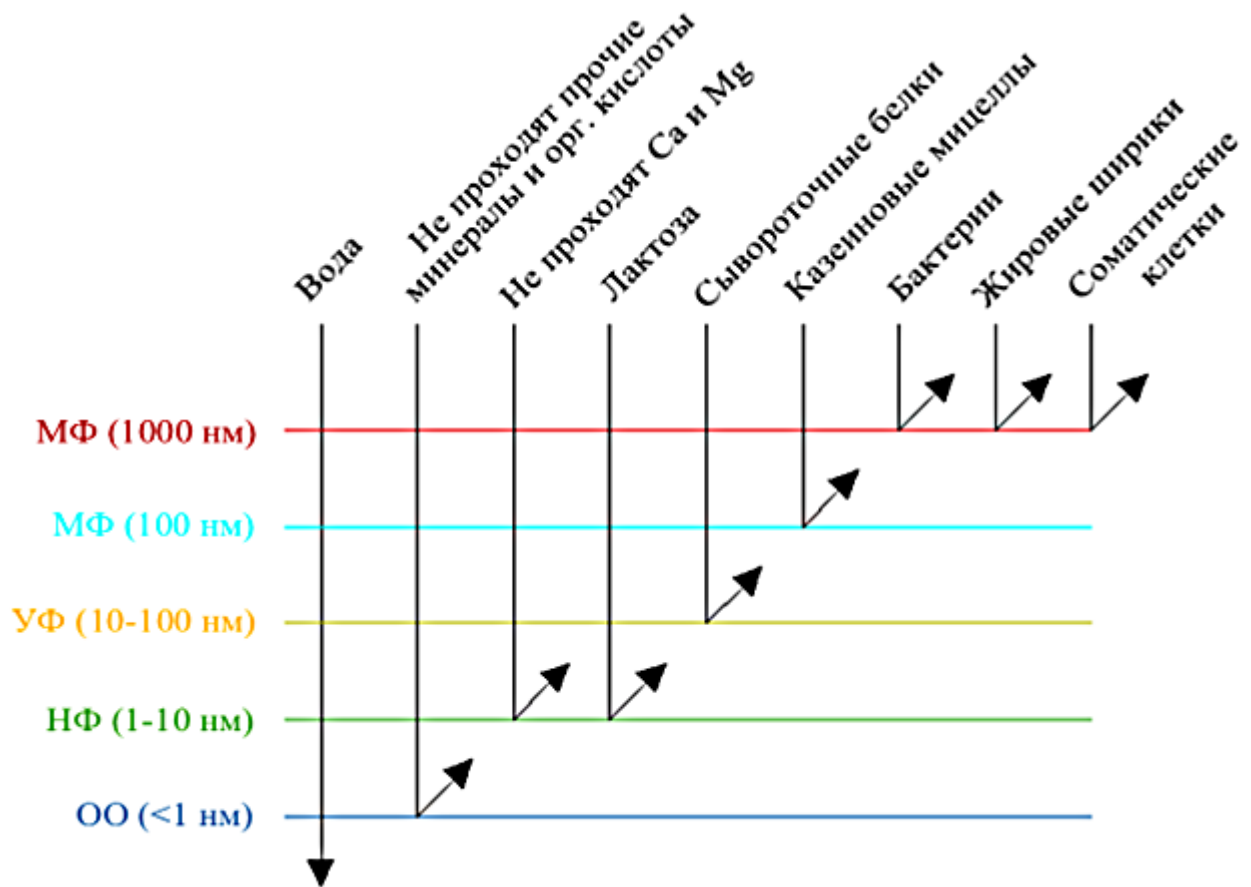


Рисунок 1.1 – Классификация баромембранных процессов [18]

Наиболее распространенные применения баромембранных процессов в современной молочной промышленности представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Использование баромембранных процессов в молочной промышленности

Процесс	Область применения	Особенности
Микрофльтрация (МФ)	Удаление крупных частиц, таких как бактерии и жировые шарики, из молока. «Холодная» пастеризация молока (эффективность до 99,5 %), санация сырных рассолов; разделение белков молока.	Применение мембран с размерами пор 0,1–1,4 мкм позволяет: – снизить уровень бактериальной обсемененности молока или сырных рассолов на два порядка; – удалить свыше 90 % молочного жира из жидкого сырья; – выделять мицеллярный казеин [18].

Продолжение таблицы 1.1

Ультрафильтрация	Концентрирование белков молока и сыворотки, очистка сырья в производстве молочного сахара.	Массовая доля СВ в молочном сырье может быть увеличена до 16–20 % – производство концентрата сывороточных белков [19]. В ультрафильтрационный пермеат с содержанием СВ 4,5–5 % переходит лактоза и растворенные минералы молока.
Нанофильтрация	Концентрирование сыворотки или УФ пермеата молочной сыворотки, очистка моющих растворов.	Энергозатраты в 5–10 раз меньше, чем при вакуум-выпаривании. В процессе переработки сырья происходит деминерализация [20, 21].
Обратный осмос	Концентрирование молока и сыворотки, очистка стоков и водоподготовка.	Сокращение объемов сырья для транспортировки, организация рационального использования технологической воды [2].

Позже всех перечисленных процессов появилась НФ, которая получила развитие как промежуточный процесс между УФ и ОО [22–24]. Уже через несколько лет после появления первых коммерческих нанофильтрационных (НФ) мембран в середине 1980-х годов [22] НФ нашла применение в области переработки молока. В настоящее время НФ является хорошо изученным и широко используемым промышленным методом концентрирования молочного сырья, который успешно применяется на протяжении более трех десятилетий [20, 25, 26]. Однако, несмотря на внушительный опыт использования НФ мембран в молокопереработке, исследования в этой области продолжаются и по сей день [27–32].

Основное применение НФ в молочной промышленности заключается в производстве сухой молочной сыворотки и лактозы [33]. С начала 1990-х годов уже действовало несколько промышленных предприятий, использовавших НФ установки для производства деминерализованной сухой молочной сыворотки [25].

Сыворотка – это побочный продукт, образующийся при производстве молочных продуктов, таких как сыр и творог. Долгое время молочная сыворотка рассматривалась только как отход, который необходимо утилизировать наиболее экономичным способом (сбрасывать со сточными водами, использовать в качестве удобрения на полях или в качестве корма для сельскохозяйственных животных). С

развитием молочной отрасли и ростом масштабов сыродельного производства появились законодательные ограничения на сброс молочной сыворотки в окружающую среду в развитых, а позднее – и в развивающихся странах [25]. Ограничение показателей биологического потребления кислорода (БПК) и химического потребления кислорода (ХПК) в сточных водах молочных предприятий простимулировало переработчиков к внедрению новых технологий переработки сыворотки [34].

Деминерализация молочной сыворотки путем НФ впервые была реализована в 1985 г., и после непрерывного развития и совершенствования стала обеспечивать в промышленном исполнении удаление до 84 % солей из соленой молочной сыворотки, частичное удаление кислоты из кислой молочной сыворотки и частичную деминерализацию подсырной молочной сыворотки [25].

Сыворотка, которая в основном содержит лактозу (большую часть молочного сахара) и белки (около 20 % сывороточных белков), обладает привлекательными пищевыми и функциональными свойствами. Так, сухую сыворотку, полученную после концентрирования и обезвоживания, можно использовать в шоколаде, хлебобулочных изделиях, мороженом и замороженных молочных десертах [35, 36]. Кроме того, следует учитывать, что сыворотка также может содержать соль, а ее рН может варьировать от 4,5 до 6,5 в зависимости от происхождения. Несмотря на то, что электродиализ (ЭД) является одним из наиболее важных мембранных процессов для достижения высокой степени деминерализации в молочной промышленности [37], НФ также может быть использована для удаления 90–95 % хлорида натрия из соленой сыворотки с помощью трехэтапного процесса [38]:

- 1) предварительное концентрирование до 50 % от первоначального объема;
- 2) диафильтрация (ДФ) в объеме, составляющем приблизительно 75 % от первоначального объема;
- 3) концентрирование до содержания СВ 24 %.

Полученный деминерализованный ретентат практически идентичен обычной сыворотке для сыра «Чеддер» и может быть смешан с этой сывороткой для дальнейшей переработки [38]. В исследовании [39] авторы показали, что

наилучший эффект деминерализации (72 % от ожидаемого) может быть достигнут, если НФ проводится в режиме диафильтрации, а рН сырья доводится до изоэлектрической точки сывороточного белка (то есть до 4,6).

Также известны исследования [40], согласно которым сочетание процессов НФ и ДФ способствовало улучшению реологических и физико-химических свойств сыра рикотта, приготовленного из кислой молочной сыворотки, из которой предварительно был осажден кальций для предотвращения загрязнения мембран. Эта предварительная обработка основана на образовании нерастворимых липидно-кальциево-фосфатных агрегатов при умеренных температурах и нейтральном рН.

В процессе нанофильтрации молочной сыворотки при повышенных рабочих температурах возможно осаждение фосфата кальция вследствие снижения его растворимости, обусловленного высокой температурой и относительно высоким значением рН. Во избежание этого рН сыворотки снижают или работают при низкой температуре (<15 °С). Последний вариант снижает производительность процесса по сравнению с высокотемпературной обработкой, но стабилизирует рост микроорганизмов обрабатываемом сырье и позволяет избежать загрязнения мембран.

Деминерализация молочной сыворотки при НФ, как правило, является частичной и составляет около 35 % за одну стадию при факторе концентрирования (ФК) 3,5–4 [41]. Это делает НФ привлекательной альтернативой в процессе производства деминерализованной сыворотки, который включает обратный осмос, электродиализ и/или ионный обмен, выпаривание и распылительную сушку [33]. Кроме того, снижение содержания одновалентных катионов в молочной сыворотке из-под гауды при использовании НФ при общей степени деминерализации 45 % аналогично снижению содержания одновалентных катионов при деминерализации 60 % методом ЭД (таблица 1.2). Следовательно, с помощью НФ можно добиться такого же удаления нежелательных одновалентных катионов при более низкой скорости удаления желаемых двухвалентных катионов из сывороточного продукта [20].

Таблица 1.2 – Снижение содержания минералов в молочной сыворотке, частично деминерализованной посредством ЭД и НФ, %

Ионы	40 % уровень деминерализации при ЭД	60 % уровень деминерализации при ЭД	45 % уровень деминерализации при НФ
$K^+ + Na^+$	42	64	65
$Ca^{2+}$	24	35	6
$Cl^-$	71	89	54

Итак, основные преимущества НФ перед процессами, традиционно используемыми для деминерализации и концентрирования молочной сыворотки, заключаются в следующем [23, 33]:

- сокращается количество этапов обработки;
- сокращаются затраты на концентрирование;
- продукт приобретает улучшенные вкусовые качества и свойства;
- обеспечивает удаление из сырья ионов  $K$ ,  $Na$ ,  $Cl$  без существенных потерь лактозы.

Производство лактозы из молочной сыворотки на современных промышленных предприятиях также осуществляется с использованием НФ в сочетании с другими мембранными методами, такими как УФ. УФ пермеаты образуются на различных этапах переработки молока: при его стандартизации для производства сыра, при концентрировании молока для получения молочного белкового концентрата, а также в процессе изготовления концентратов сывороточных белков и изолятов сывороточных белков [42, 43]. Эти пермеаты характеризуются низким содержанием белков или их отсутствием, но сохраняют уровень лактозы и минеральных веществ, аналогичный исходной молочной сыворотке.

Интерес к использованию НФ для деминерализации УФ пермеата перед кристаллизацией и распылительной сушкой лактозы проявился уже на этапе становления нового мембранного процесса. К 1992 г. три из четырех промышленных установок вводились в эксплуатацию именно на производствах лактозы [41].

Эффективность разделения при НФ зависит от условий процесса и выбранного режима работы. Как и в других мембранных процессах, использующих давление, поток пермеата до некоторых пределов увеличивается с ростом давления, скорости тангенциального потока и температуры [44].

При работе в периодическом режиме поток пермеата закономерно снижается по мере накопления растворенных веществ в ретентате. Это связано с увеличением разницы осмотического давления между концентратом и пермеатом [44, 45]. На этом этапе может формироваться мембранное загрязнение нерастворимыми солями и белками [46]. После концентрирования может быть осуществлена ДФ.

В режиме непрерывной ДФ добавление воды с теми же значениями рН и температуры, что у сыворотки после УФ, и с тем же расходом, что и у пермеата, способствует увеличению потока пермеата. Непрерывная ДФ также улучшает удаление солей. Кроме того, уровень удержания лактозы мембраной составляет менее 100 %, из-за чего ее концентрации в ретентате снижается в течение ДФ. Эти эффекты способствуют уменьшению концентрационной поляризации и разницы осмотических давлений [21].

Для обработки молочного сырья используются полимерные спиральные НФ мембраны с отсечкой по молекулярной массе 200–300 Да [20, 21, 47]. Параметры селективного слоя таких мембран подбираются, чтобы обеспечивать высокое задержание лактозы [48–50]. В процессе переработки сырья ФК обычно составляет от 3 до 4,5, содержание СВ в ретентате – около 20 %.

Побочный продукт НФ обработки – пермеат, содержащий низкую концентрацию органических и минеральных веществ, однако составляющий большую часть (70–80 %) объема перерабатываемого сырья. Низкое содержание СВ в НФ пермеате позволяет рассматривать его как потенциальный источник чистой воды для удовлетворения производственных потребностей. Для получения воды из НФ пермеата может использоваться более селективный мембранный процесс – обратный осмос [2].

Обратный осмос – метод фильтрации под давлением, освоенный во второй половине XX в. и первоначально предназначавшийся для получения пресной воды.

Транспортные характеристики ОО мембран принято характеризовать задержанием раствора NaCl (отношением концентраций соли в пермеате и ретентате), как одного из основных компонентов соленых и солоноватых вод. Задержание NaCl коммерческими обратноосмотическими мембранами, как правило, более 98 %. С 1970-х гг. по сегодняшний день обратноосмотические мембраны выполняют в виде композита, состоящего из тонкого селективного полиамидного слоя и пористой подложки, обеспечивающей защиту мембранного полотна от механических повреждений [51]. Поскольку обрабатываемые методом обратного осмоса среды, как правило, низковязкие с небольшим содержанием СВ, производят спиральные мембранные элементы с небольшой толщиной сетки-турбулизатора.

Первым и одним из наиболее массовых способов применения обратного осмоса стало опреснение морской воды [51]. На сегодняшний день большая часть опресненной воды в мире производится путем фильтрации через обратноосмотические мембраны [52].

Хотя вклад обратного осмоса в обеспечение населения Земли чистой питьевой водой сложно переоценить, его применение выявило ряд эксплуатационных проблем, связанных со свойствами пермеата. В частности, при обратном осмосе морской воды происходит эффективное задержание растворенных солей, в результате чего пермеат характеризуется низкой щелочностью, малой буферной емкостью и высокой коррозионной активностью. При кислотной обработке на стадии предварительной подготовки воды для минимизации загрязнения мембран значение рН пермеата дополнительно снижается, что усугубляет его агрессивные свойства. Тем не менее, система обратного осмоса может быть спроектирована таким образом, чтобы обеспечивать получение воды с повышенной буферной емкостью и достаточным уровнем щелочности, что способствует снижению коррозионной активности воды в трубопроводах распределительных систем [53].

Мембраны в промышленных ОО элементах организованы по двум принципиально различающимся конфигурациям. Используют либо полволоконные, либо спиральные (рулонные, спиральные-навитые) модули.

В 1974 году компания DuPont представила половолоконный мембранный элемент В-10 – первую мембрану ОО, способную получать питьевую воду из морской за один проход при рабочем давлении 5,5–6,9 МПа. К концу 1970-х годов были разработаны половолоконные мембраны ОО для обессоливания морской и соленой воды с низким рабочим давлением, что значительно снизило эксплуатационные расходы на опреснение [53].

Половолоконный мембранный модуль состоит из тысяч пористых капиллярных трубочек (до 10 000 шт.) с внутренним диаметром менее 200 мкм, заключенных в сосуд высокого давления (трубчатый модуль). Такие модули обеспечивают наивысшую площадь поверхности на единицу объема среди промышленных мембранных систем. Процесс разделения начинается с подачи жидкости под высоким давлением внутрь трубки. Пермеат проходит через стенки волокон в радиальном направлении и отводится из модуля; тогда как ретентат выходит из коллектора капилляров со стороны модуля, противоположной входу. Половолоконные модули обладают высокой плотностью упаковки и позволяют получать пресную воду в объеме около 50–60 % от объема сырья [54]. Этот тип мембранных модулей успешно применялся в различных областях, включая опреснение воды, очистку промышленных сточных вод и производство напитков [55]. Принципиальная схема полого волокна, содержащегося в корпусе модуля, приведена на рисунке 1.2 [56].

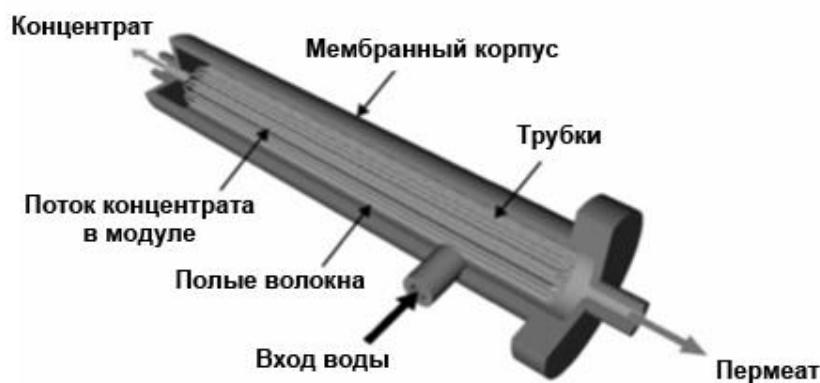


Рисунок 1.2 – Устройство полноволоконного мембранного модуля [56]

Другая популярная конфигурация мембранного элемента – спирально свернутый конверт. Мембраны спиральной конфигурации изготавливаются в виде листов на основе полиамида (рисунок 1.3) [56]. Два мембранных листа укладываются один на другой, между ними размещается разделительная ткань или сетка, обеспечивающая канал для отвода пермеата и поддержание заданного расстояния между слоями. Три стороны сформированного пакета герметизируются, образуя замкнутую структуру – своего рода «конверт». Открытая сторона пакета присоединяется к трубке, выполняющей функцию пермеатного коллектора. В зависимости от типоразмера мембранного элемента, к данной трубке может быть подключено от двух до восьми мембранных пакетов. При формировании спиральной структуры пакеты сворачиваются вокруг коллектора, а между ними укладывается пластиковая сетка. Эта сетка разделяет мембранные поверхности, поддерживает просвет канала между ними и способствует турбулизации потока. Чтобы предотвратить разворачивание мембранного элемента, его фиксируют с помощью внешней обмотки или сетки.

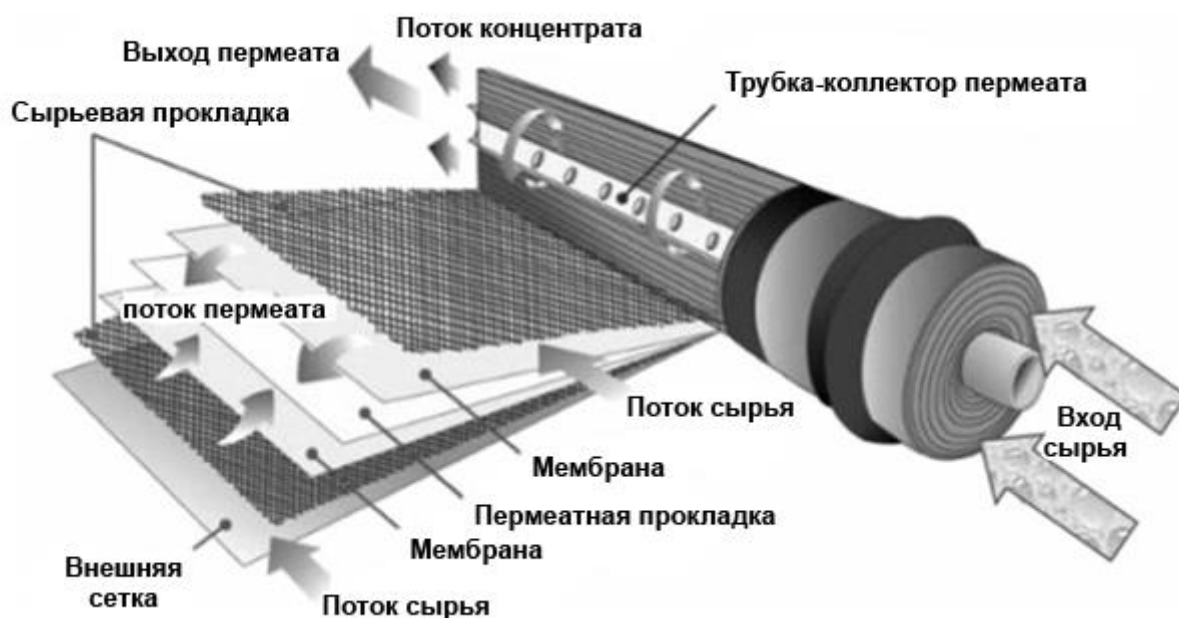


Рисунок 1.3 – Устройство спирального мембранного модуля [56]

Спиральный ОО-модуль обладает рядом преимуществ, которые делают его популярным и предпочитаемым вариантом для использования в опреснении воды и других промышленных процессах по сравнению с другими конструкциями. В частности, спиральные модули имеют компактную конструкцию экономичной формы с высокой плотностью упаковки (большая площадь мембраны на единицу объема модуля). Такая конструкция обеспечивает высокую массообменную способность и низкое энергопотребление. Кроме того, эта конструкция характеризуется простотой в эксплуатации, хорошим потоком пермеата, устойчивостью к загрязнению по сравнению с полуволоконными мембранными элементами, а также простотой очистки и замены при низких затратах [57].

За последние десятилетия получили развитие разнообразные применения ОО [58]. Можно условно разделить промышленные применения обратного осмоса на три группы:

– водоподготовка – достижение качества воды, необходимого для ее использования в определенных промышленных процессах. Например, получение воды для котельных или для мойки мембранного оборудования;

– очистка сточных вод – удаление из промышленных сточных вод компонентов в целях рекуперации или перед выпуском в централизованные системы водоотведения или природные водоемы [59, 60];

– специальные применения, связанные с концентрированием растворов, где целевым продуктом часто является ретентат. Например, сгущение молока, молочной сыворотки, фруктовых соков, продуктов биотехнологических и химических производств [61,62].

В молочной промышленности обратный осмос может использоваться как при переработке сырья, так и в водоподготовке. Отдельного внимания заслуживают возможности метода в очистке и регенерации сточных вод.

## 1.2 Переработка сточных вод молокоперерабатывающих предприятий мембранными методами

Молочное производство характеризуется высоким уровнем водопотребления – на каждый литр переработанного молока может уходить до десяти литров чистой воды в зависимости от типа выпускаемой продукции [1, 2]. Одной из актуальных задач является сокращение количества сточных вод на молочных предприятиях. Очищенные сточные воды обычно имеют более низкое качество, чем необходимо для повторного использования в производстве. Чтобы расширить возможности повторного использования воды, традиционные методы очистки сточных вод нуждаются в усовершенствовании. В связи с этим отходы молочных производств следует рассматривать не только как проблему, но и как потенциал для получения добавленной стоимости и дополнительной прибыли. В то же время, очистка сточных вод до надлежащего качества остается сложной задачей, поскольку пищевая промышленность предъявляет высокие требования к качеству используемой воды.

Количество и состав сточных вод в молочной промышленности зависит от ассортимента продуктов, выпускаемых предприятием. Но, как правило, в среднем на системы Clean In Place (CIP) приходится примерно 75 % общего потребления воды [63]. CIP начинается с промывки емкостей и оборудования, в результате которой образуется первая порция воды после промывки, содержащая 1–3 % СВ [5, 64]. Промывочная вода содержит: белок, лактозу, жир и минералы молока, может стать потенциальным источником прибыли. Процессы мембранного разделения могут быть использованы для отделения этих СВ от воды, таким образом способствуя производству высококачественной воды для повторного использования.

Хотя ультрафильтрация позволяет задерживать белок и жир из сточных вод молочных предприятий [5, 64–66], нанофильтрация и обратный осмос обладают

большим потенциалом для очистки сточных вод молочных предприятий, поскольку они также обеспечивают задержание лактозы и солей, значительно сокращая ХПК сточными водами [2, 6, 67–69].

Одна из первых работ [67], посвященных очистке отходов молочного производства при помощи обратного осмоса, опубликована в 2004 г. Автор предложил использовать обратный осмос для очистки сточных вод неуказанного происхождения с ХПК 5–10 г/л. Задержание ХПК составило 99,6–99,7 % при давлении 1 МПа и потоке пермеата 15–25 л/ч. В подобной работе [68] обратному осмосу подвергали сточную воду молочного предприятия, прошедшую цикл химической и биологической очистки. В полученном пермеате ХПК снизилось менее, чем до 25 мг/л, а задержание по УЭП в зависимости от давления достигало 95,9–97,7 %. Также в работе проведена оценка влияния различных факторов на снижение потока из-за мембранного загрязнения (рисунок 1.4).

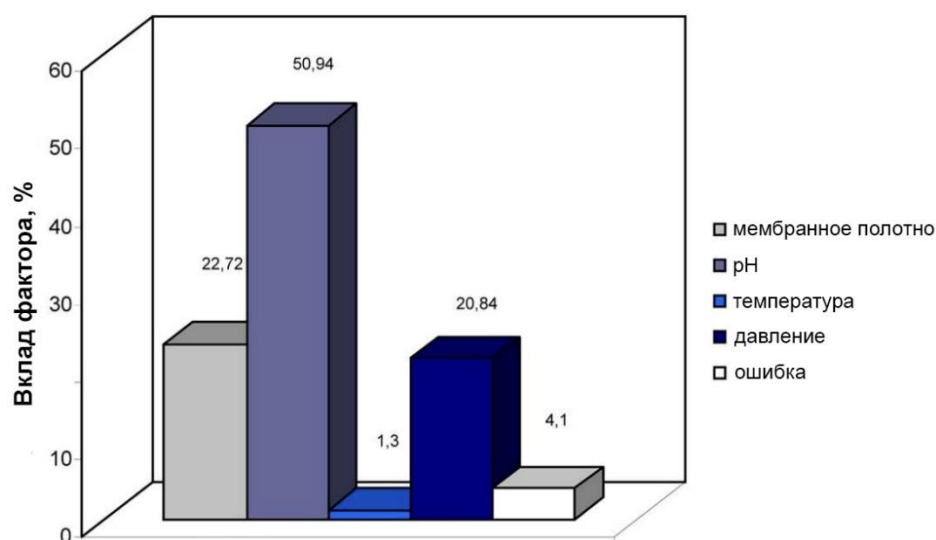


Рисунок 1.4 – Процентный вклад факторов, влияющих на снижение потока из-за мембранного загрязнения [68]

Доминирующее влияние на мембранное загрязнение и вызванное им снижение потока оказывал pH сырья, также существенный вклад оказывали марка мембранного полотна и величина трансмембранного давления. Температура оказалась наименее значимым фактором.

В работе [70] рассматривалась возможность применения нанофильтрации и обратного осмоса для очистки и повторного использования промывочной воды, образующейся при производстве молочных продуктов. Авторы анализировали параметры проницаемости мембран и качество получаемых потоков – пермеата (очищенной воды) и ретентата (концентрированного раствора составляющих молока). Результаты показали, что обратный осмос обеспечивает эффективное разделение воды и СВ молока. Ретентат представлял собой концентрированный молочный раствор, пригодный для использования в производстве, например, для изготовления ферментированных молочных напитков или сгущенного молока. Пермеат, полученный в результате этого процесса, рекомендовалось использовать в качестве технической воды. Попытка повторной фильтрации пермеата через обратноосмотическую мембрану обеспечила снижение его электропроводности на порядок (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Вторая стадия ОО промывочной воды из молочного производства [70]

С другой стороны, ХПК пермеата снизилась лишь вдвое. Этот результат свидетельствует о низкой эффективности обратного осмоса для удаления остаточного ХПК.

В серии работ [2, 69, 71] исследовалась возможность использования нанофильтрации и обратного осмоса для выделения воды из сточных вод молочного производства. Первоначально подход был апробирован в опыте с тупиковой фильтрацией разбавленного втрое обезжиренного молока [71]. Фильтрация при комнатной температуре, давлении 2,5 МПа и ФК около 3 позволила достичь в обратноосмотическом пермеате содержания ХПК 45–120 мг/л (рисунок 1.6). НФ мембраны обеспечивали ХПК в пермеате до 1095 мг/л.

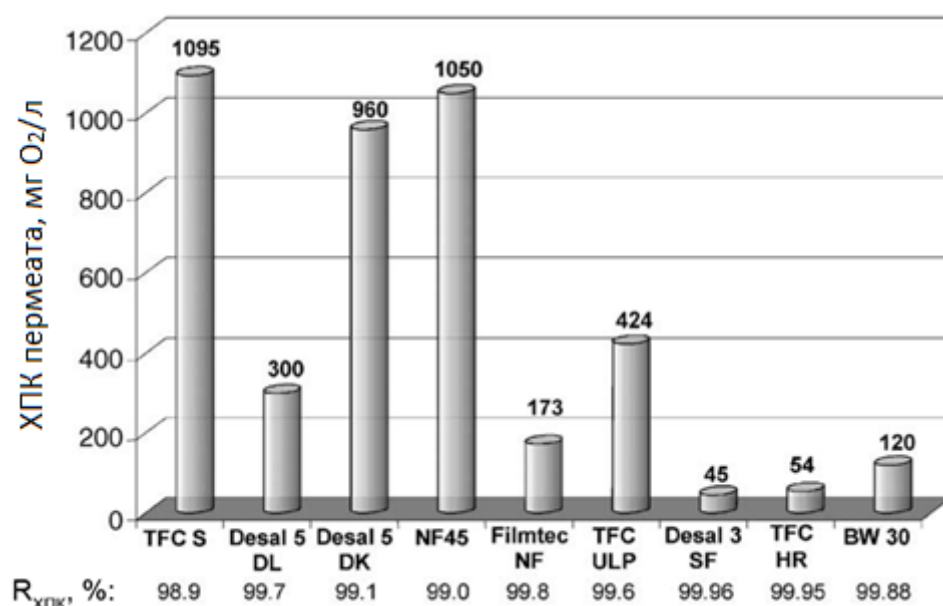


Рисунок 1.6 – Задержание ХПК при фильтрации модельного раствора через ОО и НФ мембраны [71]

В дальнейших работах авторы использовали спиральные мембраны и испытали различные варианты двуступенчатой фильтрации. Так, последовательная нанофильтрация и обратный осмос модельной сточной воды СВ 0,53 г/мл, ХПК 0,82 г/100 мл, общий органический углерод (ООУ) 0,31 г/100 мл [72], УЭП 700 мкСм/см) обеспечила задержание ООУ 99,9 %, и УЭП 98,7 % [69]. Анализ очищенных обратным осмосом сточных вод показал, что по УЭП и ООУ они сопоставимы с конденсатом вакуум-выпаривания молочного сырья [2].

Другая серия работ [73–75] посвящена мембранной очистке конденсата, образующегося во флэш-кулере установки ультравысокотемпературной обработки с прямым нагревом паром. После обратного осмоса достигнуто снижение УЭП и ХПК на 98,2 и 97,8 % соответственно [74]. Несмотря на сравнительно небольшое ХПК в пермеате (не более 25 мг/л) и высокое задержание, авторы предложили использование угольной колонны для удаления остаточного ХПК и коррекцию рН, чтобы обеспечить соответствие воды требованиям для котельных. В длительных непрерывных экспериментальных выработках наблюдалось умеренное снижение потока пермеата со временем – от 5,5 до 20 % за 6 ч (рисунок 1.7).

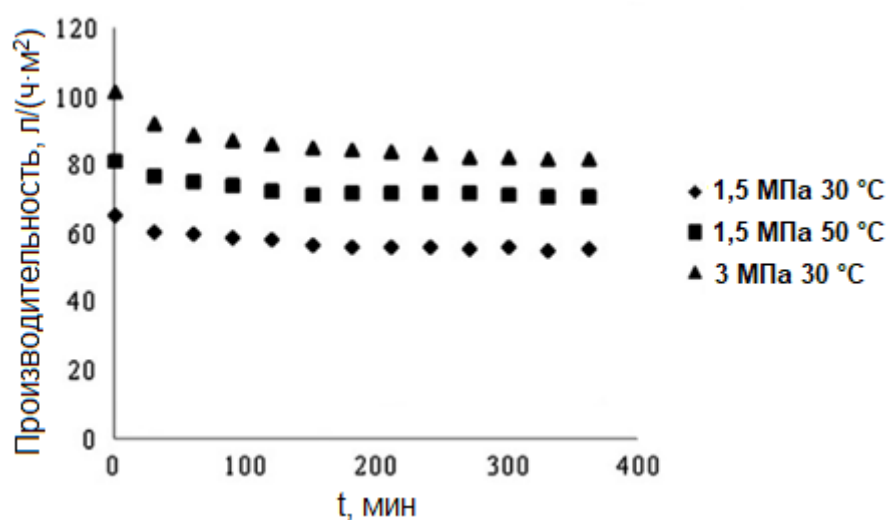


Рисунок 1.7 – График зависимости потока пермеата при непрерывной фильтрации конденсата [73]

Экономическая оценка мембранной очистки конденсата флэш-кулера для использования в котельной показала, что производство производительностью по конденсату 20 м<sup>3</sup>/ч имеет срок окупаемости 3,3 года [75].

В работе [76] описана очистка сточных вод молокоперерабатывающего предприятия с использованием коагуляции, адсорбции и мембранного разделения. Авторы провели предварительную обработку при помощи неорганических, полимерных и органических коагулянтов. Сточные воды также обрабатывали хитозаном в концентрации 10 мг/л при рН 4,0, после чего применяли

порошкообразный активированный уголь в дозировке 1,5 г/л. Для более глубокой очистки в пилотном масштабе использовали ОО мембраны. Перед ОО применялась МФ для очистки от жира, древесного угля и микроорганизмов. После микрофльтрации наблюдалось 71%-ное снижение содержания жира и масел и снижение содержания БПК на 81 %. Коррекция рН воды до 4,0 обеспечивала снижение мутности на 88 %, что авторы объяснили коагуляцией и осаждением молочных белков, в частности казеина, при кислом рН. Применение порошкообразного активированного угля после обработки коагулянтom дополнительно способствовало полному устранению мутности и запаха сточных вод. Результаты очистки сточных вод представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Показатели сточных вод после предварительной очистки коагулянтами, МФ и ОО [76]

Показатели	После обработки коагулянтами и активированным углем	После МФ обработки	После ОО обработки
рН	5,16	6,53	6,55
УЭП, мкСм/см	987	1057	40
Мутность	0,3	0,1	0,0
СВ, мг/л	360	300	33
Жесткость, мг/л	125	125	3
Хлорид, мг/л	289	260	16
Фосфор, мг/л	0	0	0
ХПК, мг/л	197	197	16,5
БПК, мг/л	440	85	8
Содержание масла, мг/л	50	14	0
Цвет	прозрачный	прозрачный	прозрачный
Запах	отсутствует	нет запаха	нет запаха

По результатам экспериментальных выработок сделан вывод о сопоставимости качества воды после обратного осмоса и технической воды, используемой на молочных заводах.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают эффективность использования обратного осмоса для очистки сточных вод молочного производства. ОО не только позволяет значительно снизить концентрацию органических и неорганических загрязняющих веществ в сточных

водах, но также делает возможным регенерацию воды и извлечение из стоков остаточных ценных компонентов. При этом остается открытым вопрос о применимости данного метода для очистки нанофильтрационного пермеата, состав которого близок к составу сточных вод, рассмотренных в данных исследованиях.

Концентрат, полученный из НФ пермеата в результате обратного осмоса (ОО ретентат), представляет собой отход, который подлежит штатной переработке на очистных сооружениях, включая этапы механической, химической и биологической очистки. Распространенные варианты [77, 78] утилизации ОО концентрата, полученного при опреснении – сброс в поверхностные воды, пруды-испарители, закачка в глубокие скважины [79]. Еще одним вариантом является разбавление или смешивание стоков с высокой ионной силой с другими сточными водами. Концентрат, смешанный с промышленными или бытовыми сточными водами, может утилизироваться путем сброса на государственные очистные сооружения [80]. Варианты удаления в поверхностные воды включают сброс в реки, заливы, озера, каналы с солоноватой водой [53]. Из-за ужесточения требований природоохранного законодательства и усиливающегося контроля профильных служб предприятия отказываются от сброса в поверхностные воды в пользу других вариантов. Выбор того или иного варианта зависит от качества и количества концентрата, а также географических особенностей местности и правового поля. Стоимость является основным фактором, который необходимо учитывать, рассматривая варианты утилизации [81–83]. В ранее рассмотренной работе [73] авторы оценили стоимость утилизации 1 м<sup>3</sup> ОО концентрата в €0,199.

Экономическая целесообразность дальнейшего извлечения воды или ценных компонентов из ОО ретентата спорна. Известны попытки обессоливания концентрата обратного осмоса, отличающегося высоким содержанием. Так, в работах [84, 85] предложена деминерализация концентрата обратного осмоса, предназначенного для утилизации, с использованием электродиализа. Процесс, аналогичный обессоливанию морской воды [86], включал подачу исходного материала в камеры обессоливания и камеры концентрирования с образованием сильно- и слабоминерализованного потоков.

Куда большую практическую привлекательность представляет использование обратноосмотического ретентата непосредственно, без дополнительной обработки. Известно, что молоко и продукты его переработки характеризуются преобладанием калия над натрием. Поскольку обратноосмотический ретентат формируется из тех же минеральных компонентов, можно предположить, что аналогичное соотношение данных элементов будет сохраняться и в нем. Такая тенденция делает данный продукт потенциально интересным с точки зрения регулирования минерального состава пищевых систем. Повышение соотношения К:Na в рационе имеет важное значение для здоровья современного человека [12, 87].

### **1.3 Перспективы использования обратноосмотического ретентата молочного происхождения как солезаменителя в молочных продуктах**

Поваренная соль применяется в ряде молочных продуктов. В частности, соль включают рецептуры сыров, зерненого творога, сливочного масла, некоторых национальных кисломолочных продуктов.

Добавление соли в сыр – один из важных этапов в технологии производства. Технологии посолки сыра разнообразны [88]:

– *сухая посолка* применяется редко, в основном для мягких и самопрессующихся сыров. Сыры натирают солью или используют соляную гущу, посыпая солью и смачивая водой. Посолку повторяют каждые 12–24 ч, переворачивая сыр;

– *комбинированная посолка* сочетает в себе несколько методов: посолку в зерне с последующим досаливанием в рассоле, сухую посолку с досаливанием в

рассоле или наоборот. Сухую посолку перед погружением в рассол применяют при недостатке бассейнов для засолки или для мягких сыров;

– *посол в зерне* проводится на этапе формирования сырной массы перед прессованием. Степень посолки (полная или частичная) определяется чувствительностью молочнокислых бактерий к соли: низкая концентрация (0,5 %) стимулирует их рост, 2 % подавляет часть бактерий, а 5 % полностью угнетает их;

– *посол в рассоле* осуществляется путем погружения сыра в раствор хлорида натрия. Скорость просаливания зависит от плотности корки, влажности массы, концентрации и температуры рассола, а также удельной поверхности сыра.

Производство зерненого творога предусматривает использование поваренной соли в количестве не более 1 % [89, 90]. После формирования творожного зерна его тщательно промывают водой в объеме, эквивалентном количеству удаленной сыворотки. После обсушивания в зерно добавляют наполнители: гомогенизированные сливки с массовой долей жира 30 % и кислотностью не выше 17 °Т, а также пищевую поваренную соль. Перед внесением соль растворяют в 8–10-кратном количестве сливок, после чего все компоненты тщательно перемешивают для равномерного распределения.

Производство сливочного масла с добавлением соли придает маслу соленый вкус и повышает его стойкость, подавляя развитие микрофлоры за счет повышения осмотического давления [88, 91]:

– при посолке сухой солью соль добавляют либо в масляное зерно, либо в пласт масла, причем наиболее распространен второй вариант. Однако этот метод может привести к появлению нерастворившихся кристаллов соли, неравномерному распределению соли и влаги, что вызывает неоднородность цвета масла;

– посол рассолом лишен этих недостатков. Для него используют 25 %-ный раствор соли, который добавляют в масляное зерно или пласт масла после удаления пахты. Рассол вводят в количестве 10–15 % от массы масла, перемешивают при закрытых кранах и люке, затем многократно отжимают. После удаления первой порции рассола процедуру повторяют.

Молочные напитки с добавлением соли – это категория, объединяющая несколько традиционных молочных продуктов с соленым вкусом. Соленые кисломолочные напитки пользуются популярностью в ряде регионов мира благодаря своим освежающим свойствам, полезному составу и разнообразию вкусовых сочетаний [92].

Среди наиболее известных кисломолочных напитков с добавлением соли можно выделить тан и айран, различающиеся по технологии производства и составу [93]. Оба напитка включают процесс заквашивания, добавление соли и воды, но отличаются способом приготовления и степенью кислотности, что формирует их уникальные вкусовые и текстурные характеристики.

Итак, исходя из особенностей внесения соли в твердые и полутвердые молочные продукты, можно заключить, что непосредственное использование обратноосмотического ретентата для посола этих продуктов невозможно, поскольку низкая концентрация соли в таких растворах несовместима с их рецептурой и существующим технологическим процессом.

В свою очередь, использование ОО ретентата в качестве источника соли в жидких кисломолочных продуктах представляется осуществимым. В напитках допустимо добавление сравнительно слабых солевых растворов без нарушения технологических процессов. В частности, айран является одним из наиболее популярных кисломолочных напитков с добавлением соли и воды, что делает его подходящим объектом для обогащения молочной солью в составе ОО ретентата.

#### 1.4 Основные сведения об айране и предпосылки для использования солезаменителя в его составе

Айран – кисломолочный продукт, произведенный путем смешанного (молочнокислого и спиртового) брожения с использованием заквасочных микроорганизмов – термофильного стрептококка, болгарской палочки и молочнокислых дрожжей с последующим добавлением воды и соли или без их добавления [94]. Напиток исторически пользуется большой популярностью у тюркских и кавказских народов.

Айран, употребляемый на Северном Кавказе, имеет ряд технологических отличий от турецкого айрана: турецкий айран готовят из кисломолочного сгустка, разбавляемого водой, тогда как кавказский отличается более густой консистенцией, повышенным содержанием СВ и более выраженным спиртовым брожением [95].

Карачаевский айран – традиционный кисломолочный продукт, который популярен и широко доступен на территории Карачаево-Черкесской Республики и Северного Кавказа. Существует несколько видов айрана, производимого карачаевцами, причем каждый сорт имеет свое название: (Джуырт, Сусап, Тузлук и другие) [96]. Джуырт – очень плотный продукт. Его готовят путем тщательного отделения сыворотки, образующейся после ферментации, и сохранения творожной массы. При смешивании творога и сыворотки суспензия приобретает полужидкую консистенцию; в некоторых случаях для получения нужной консистенции добавляют воду. Сусап – это напиток, который считается очень хорошим освежающим напитком. Тузлук – это соленый айран, который имеет увеличенный срок хранения. Этот вид айрана солят, отваривают и охлаждают, и его можно хранить при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Джуырт считается лучшим из всех видов айрана, который можно использовать в качестве закуски. Одной-двух ложек джуырта, добавленных в охлажденное кипяченое

молоко и тщательно перемешанных, достаточно для начала процесса приготовления сыра.

Советская адаптация традиционного способа производства кавказского айрана в промышленных условиях [93] предусматривает использование пастеризованного нормализованного молока, сквашенного чистыми культурами термофильного стрептококка и болгарской палочки с добавлением поваренной соли. После пастеризации молоко охлаждают до температуры 35–45 °С, затем для заквашивания вносят 5 % закваски, перемешивают смесь и сквашивают до кислотности 185–190 °Т. В получившуюся массу вносят 1 % соли и перемешивают до однородной консистенции с последующим добавлением питьевой воды (1/2 от общего объема). Розлив в тару производится при постоянном перемешивании. Период созревания 24 ч при температуре 6 °С.

Согласно действующим ТУ и ГОСТ 31702–2013 [94], которые распространяются на айран, изготавливаемый из коровьего молока с добавлением воды и соли или без добавления, предназначенный для непосредственного употребления в пищу, продукт должен соответствовать показателям, которые представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Физико-химические и органолептические показатели айрана

Органолептические характеристики		
Наименование показателя	Характеристика	
Вкус и запах	Чистые, кисломолочные, без посторонних привкусов и запахов или солоноватый при добавлении соли и воды	
Цвет	Молочно-белый, равномерный по всей массе	
Консистенция	Однородная, с нарушенным сгустком. Допускается отделение сыворотки, которое исчезает после перемешивания, и газообразование в виде от дельных глазков, вызванное нормальной микрофлорой	
Физико-химические показатели		
Наименование показателя	Значения показателя для продукта с массовой долей жира, %	
	менее 0,5–6	От 4,0 до 8,9 включ.
Массовая доля белка в продукте без добавления воды, %, не менее	2,8	2,6

Продолжение таблицы 1.4

Массовая доля белка в продукте с добавлением воды и соли, %, не менее	1,4	1,3
Кислотность, °Т	От 90 до 120 включ.	
Температура продукта при выпуске с предприятия, °С	4 ± 2	

В работе турецких исследователей [97] были предложены два варианта промышленного производства айрана. Его можно получить либо добавлением воды в кисломолочный сгусток, либо сначала добавлением воды в молоко, а затем ферментацией разбавленного молока [92, 98]. На первом этапе сырое молоко стандартизируется по содержанию жира (1,5 % для жирного, 0,8 % для полужирного, 0,15 % для обезжиренного). Стандартизированное молоко разбавляют водой до содержания СВ 8 % по способу 1. По второму методу пастеризованное молоко заквашивают йогуртовыми заквасочными культурами (*Streptococcus thermophilus* и *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*) и сквашивают до достижения рН 4,2–4,4. Затем ферментированные образцы охлаждают для прекращения брожения и предотвращения дальнейшего повышения кислотности [92, 99]. В ферментированное молоко по методу 2 добавляют достаточное количество воды до тех пор, пока общее содержание СВ в ферментированном образце не достигнет 8 %. После этого добавляют соль (0,5–1 %).

Основными пороками структуры айрана являются низкая вязкость и отделение сыворотки (до 30 %) [97]. Существует несколько факторов, влияющих на отделение сыворотки в айране, например, общее содержание СВ, белка и жира, а также термическая обработка, гомогенизация и кислотность [92]. Эти факторы также определяют качество любых ферментированных питьевых продуктов. Присутствие соли в айране может привести к большему отделению сыворотки по сравнению с другими кисломолочными напитками [99]. Отделение сыворотки можно предотвратить добавлением гидроколлоидных стабилизаторов, таких как пектин, гуаровая камедь и желатин [100], или добавлением трансглутаминазы [101].

При производстве айрана широко используются смешанные заквасочные культуры. Предпочтение следует отдавать закваскам, которые обеспечивают образование сгустка с низкой вязкостью, а также культурам с медленным брожением. Это может способствовать получению стабильного продукта [102]. Значение рН айрана в конце ферментации имеет большое значение [103, 104]. Температура сквашивания и активность закваски должны быть оптимизированы, поскольку они непосредственно влияют на конечный уровень рН. В работе [104] автор отмечает, что ферментацию продукта с перемешиванием следует прекращать при рН 4,2–4,4, а не при рН 4,7–4,8, чтобы получить повышенную вязкость. Как показано в таблице 1.5, снижение рН продукта способствовало снижению отделения сыворотки при одновременном увеличении вязкости [92]. Однако следует учитывать, что рН 4,0 может негативно сказаться на продукте при хранении из-за избыточной кислотности.

Таблица 1.5 – Влияние рН на отделение сыворотки и значения вязкости образцов айрана [92]

Образцы айрана	Срок хранения					
	День 1		День 7		День 14	
	Сыворотка Разделение (мл)	Вязкость (Па с)	Сыворотка Разделение (мл)	Вязкость (Па с)	Сыворотка Разделение (мл)	Вязкость (Па с)
рН 4,6	3,2	71	18,7	69	26,2	65
рН 4,3	1,8	92	11,9	99	14,8	96
рН 4,0	0	132	1,7	131	2,5	136

Состав и качество сырого молока оказывают непосредственное влияние на качество айрана. Высокое содержание СВ, и, что более важно, высокое содержание белка необходимы, чтобы предотвратить быстрое отделение сыворотки. Взаимодействия белков с водой (гидратация, адсорбция и растворимость), другими макромолекулами (гелеобразование) или газами (образование пены, удержание воздуха и взбивание) важны для стабильности продукта. Кроме того, соотношение молочных белков (сывороточные белки/казеин) играет важную роль в предотвращении отделения сыворотки. Следовательно, увеличение общего

содержания СВ, особенно белка, оказывает положительное влияние на стабильность айрана. По этой причине Турецкий пищевой кодекс (Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği) уделяет особое внимание содержанию белка и устанавливает значение не ниже 2,8 %. Увеличение содержания воды в айране приводит к более выраженному отделению сыворотки при хранении [92]. Это вызвано увеличением расстояния между частицами белка в коллоидном растворе и уменьшением их концентрации.

Несмотря на выдающиеся органолептические свойства и привлекательность напитка для потребителя, добавление соли в айран делает его нежелательным для регулярного употребления с точки зрения диетологии. Общеизвестно, что рацион современного человека содержит избыточное количество натрия, что повышает риск возникновения таких заболеваний, как артериальная гипертензия, сердечно-сосудистые заболевания и инсульты [20, 21]. Поэтому употребление продуктов с добавлением поваренной соли следует ограничивать.

Действительно, эпидемиологические обзоры и клинические исследования продемонстрировали хорошо задокументированную связь между потреблением поваренной соли и уровнем артериального давления (АД), его возрастным повышением, риском развития артериальной гипертензии, а также вероятностью сердечно-сосудистых и почечных осложнений, обусловленных гипертензией [106–109]. В то же время широко известно благоприятное влияние калия на показатели АД. Еще в 1950-х годах авторы [110, 111] обсуждали токсичность натрия и его роль в развитии гипертензии, а также защитный эффект обогащения рациона калием. Позднее, в 1980-х годах, в работе [112] были представлены результаты ряда экспериментальных исследований на крысах с гипертензией, демонстрирующие защитную роль калия в отношении вызванных гипертензией поражений головного мозга, смертности от инсульта и развития почечных артериоларных повреждений, независимо от изменений уровня АД [113]. В начале 1980-х годов исследования с участием человека также показали, что увеличение потребления калия способствует снижению АД [114, 115]. В 1987 г. было проведено популяционное исследование [116], в котором изучали смертность

от инсульта в зависимости от потребления калия; впервые было показано, что увеличение его суточного потребления на 10 ммоль сопровождается снижением риска смертности от инсульта на 40 %.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) выпустила руководство по потреблению калия с пищей [12], в котором рекомендует взрослым увеличить потребление калия, чтобы снизить кровяное давление и риск сердечно-сосудистых заболеваний, инсульта и сопутствующих заболеваний сердца [10]. Рекомендуемое значение по употреблению калия для взрослых составляет не менее 3,5 г в сутки (90 ммоль в сутки).

В предварительных исследованиях было выявлено, что ОО ретентат, как и большинство продуктов переработки молока, содержит больше калия, чем натрия. Полная или частичная замена соли в айране на ОО ретентат могла бы скорректировать минеральный профиль напитка и сделать его частое употребление полезнее для здоровья. При этом важно, чтобы айран не терял характерные для него органолептические свойства, а ОО ретентат при внесении не провоцировал развития возможных пороков продукта.

## Глава 2. Материалы, методы и организация проведения исследований

### 2.1 Организация и схема проведения исследований

Диссертационная работа выполнена в ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» на кафедре агроинженерии факультета пищевой инженерии и биотехнологий имени академика А. Г. Храмова, при этом экспериментальные и аналитические исследования проводились в центре биотехнологического инжиниринга данного факультета.

Этапы выполнения работы в соответствии со структурой диссертации отражены на рисунке 2.1.

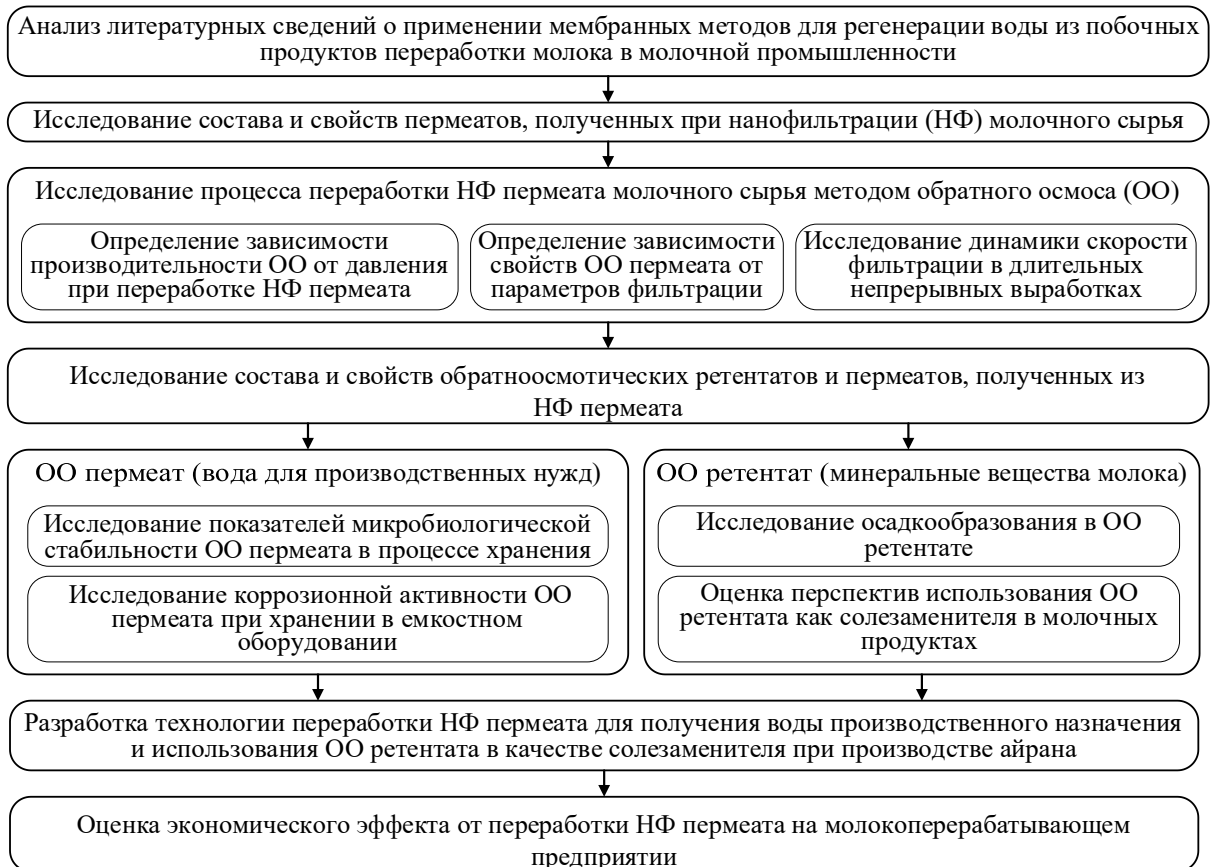


Рисунок 2.1 – Общая схема выполнения диссертационной работы

## 2.2 Объекты и методы исследований

В экспериментах использовали НФ пермеаты, полученные на промышленной установке АО «Молочный комбинат «Ставропольский» при концентрировании УФ пермеата молока и молочной сыворотки при производстве белковых концентратов (преимущественно с добавлением диафильтрационной воды). Нанофильтрацию проводили с использованием мембран SNNF 8038-31 (АО «РМ Нанотех», Россия) [117] и SS-NF2-8038-F (Rising Sun, Китай) [118] с отсечкой по молекулярной массе 200 Да.

Объектами исследований являлись:

- НФ пермеаты, полученные при переработке УФ пермеатов молока и молочной сыворотки;
- ОО пермеаты и ретентаты, сформированные при переработке НФ пермеатов;
- коммерческие образцы айрана;
- лабораторные образцы айрана, выработанные по разработанной технологии с использованием ОО ретентата.

Методы исследований, использованные при выполнении экспериментальной части работы, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Методы исследований

Наименование показателя	Наименование метода	Нормативный документ на метод
Отбор образцов (проб)	По стандартным методикам	ГОСТ 26809.1-2014
Активная кислотность	Потенциометрический	ГОСТ 32892-2014
Титруемая кислотность	Титриметрический	ГОСТ Р 54669-2011
Электропроводность	Кондуктометрический	ГОСТ 33569-2015
Массовая доля жира	Волюмометрический	ГОСТ 5867-90
Массовая доля белка	Методом Кьельдаля с использованием анализатора белка по Кьельдалю UDK-149	ГОСТ Р 53951-2010

## Продолжение таблицы 2.1

Массовая доля сухого вещества	Рефрактометрический	ГОСТ 34128-2017
Массовая доля сухих веществ	Гравиметрический	ГОСТ 3626-73, ГОСТ Р 54668-2011
Массовая доля золы	Гравиметрический	ГОСТ Р 51463-99
Отбор и подготовка проб для микробиологического анализа	По стандартным методикам	ГОСТ 266 68-85
Количество молочнокислых микроорганизмов	Микробиологический	ГОСТ 33951-2016
Бактерии группы кишечной палочки (БГКП)	Микробиологический	ГОСТ 32901-2014
Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ)	Микробиологический	ГОСТ 10444.15-94
Количество дрожжевых и плесневых грибов	Микробиологический	ГОСТ 10444.11-2013

Содержание СВ. Экспресс-определение содержания СВ проводили при помощи цифрового рефрактометра PAL-S (Atago, Япония).

pH, удельная электропроводность, температура. pH и УЭП измеряли при помощи мультиизмерительного прибора Multi 3510 IDS, оснащенного комбинированным электродом SenTix 940 и кондуктометрической ячейкой TetraCon 925 со встроенными датчиками температуры (WTW, Германия).

Содержание углеводов. Содержание глюкозы, галактозы, фруктозы и лактозы определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе LC-20 Prominence, оснащенный рефрактометрическим детектором RID-20A (Shimadzu, Япония) и колонкой CarboSep 87C 300×7,8 мм (Concise Separations, США), подвижная фаза – деионизованная вода, скорость потока 0,6 мл/мин, температура 85 °С. Для построения калибровочного графика использовались растворы аналитических стандартов чистых веществ (99,9 %): лактоза, лактулоза, глюкоза, галактоза, фруктоза (Sigma-Aldrich, Merck, Германия) с концентрацией от 100 мг/л до 10 г/л. Все растворы готовили с использованием деионизованной воды 18,2 МОм/см, полученной в деионизаторе HLP 5UV (Hydrolab, Польша). Образцы для анализа фильтровали через шприцевый фильтр

(0,22 мкм). Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения Lab Solutions, release 5.73 (Shimadzu, Япония).

Содержание минеральных элементов. Элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMH (TESCAN, Чехия), оборудованном системой определения элементного состава AZtecEnergy Standard/X-Max 20 (Oxford Instruments, Великобритания) при рабочем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм. Образцы для анализа озолялись, после чего перетирались в ступке и запрессовывались в таблетки на прессе ПЛГ-20 (ЛабТулс, Россия). На поверхность подготовленного образца напыляли углеродное покрытие толщиной 20 нм и плотностью  $2,25 \text{ г см}^{-3}$  для обеспечения проводимости. Анализ проводился в различных областях таблетки площадью  $200 \times 200 \text{ мкм}$ , за результат принимали среднее трех-пяти измерений.

Статистическая обработка данных. Нормальность распределения значений, полученных в нескольких повторностях измерения, проверяли по критерию Шапиро-Уилка. Для определения статистической значимости различий между двумя группами значений использовали двухвыборочный t-критерий Стьюдента для независимых выборок. Статистическую значимость различий между несколькими группами значений определяли посредством дисперсионного анализа с апостериорным тестом Тьюки (Tukey HSD test), уровень значимости  $p < 0,05$ , если не указано иное. В качестве меры центральной тенденции для групп значений использовали среднее арифметическое, в качестве меры вариации случайной величины – стандартное отклонение, если не указано иное.

### 2.3 Технологическое оборудование, использованное для проведения исследований

Исследования проводили на установке мембранной фильтрации TestUnit M20 (Alfa Laval, Швеция) с единственным мембранным корпусом для спирального полимерного элемента (рисунок 2.2). Фильтрацию осуществляли через санитарную ОО мембрану RO98pHt-2517/48 (Alfa Laval, Швеция). Характеристики мембраны указаны в таблице 2.2.

ОО обработку НФ пермеата осуществляли в периодическом режиме при скорости циркуляции 28 л/мин и диапазоне давления 0,8–5,5 МПа. Температура фильтрации составляла  $17 \pm 2$  °С. По мере отделения пермеата сырье добавляли в емкость установки; в течение фильтрации контролировали содержание СВ в ретентате. Процесс останавливали по достижении СВ 3,0 г/100 г (2–3 ч с момента начала фильтрации).

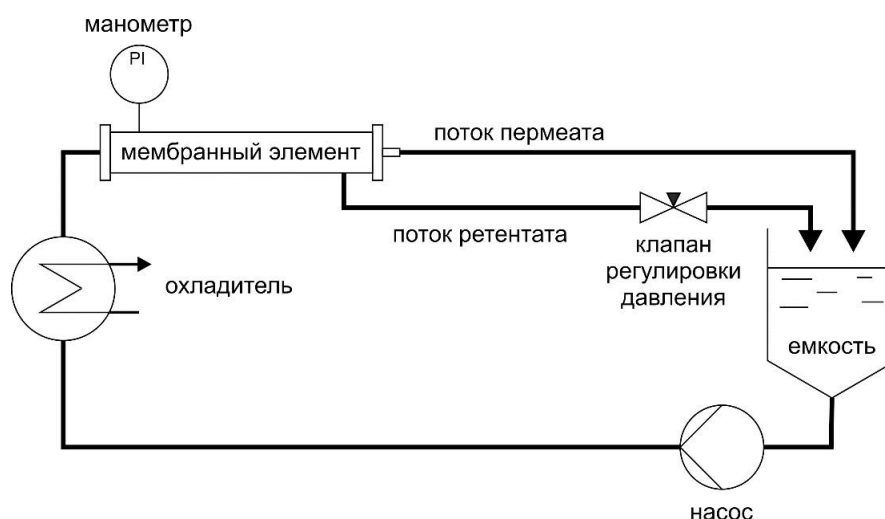


Рисунок 2.2 – Устройство обратноосмотической установки

Таблица 2.2 – Характеристики мембраны для ОО [119]

Параметры мембраны	Показатели
Материал селективного слоя	Полиамид
Материал подложки	Полипропилен
Задержание, %, не менее (для раствора NaCl 2000 ppm при 1,6 МПа, 25 °С)	98
Толщина сетки-турбулизатора, мм	1,22
Длина, см	43,18
Диаметр, см	6,35
Примерная эффективная мембранная площадь, м <sup>2</sup>	1
Рекомендованные параметры производства	
Рекомендованный диапазон рН (25 °С)	2–10
Обычный диапазон давлений, МПа	15–40
Предельное давление при 30 °С, МПа	55
Предельное давление при 60 °С, МПа	27
Допустимый диапазон температур, °С	5–60
Допустимая концентрация свободного хлора, ppm, не более	0,1
Допустимая концентрация перекиси водорода при длительной экспозиции (25 °С), ppm, не более	20
Рекомендованные параметры мойки	
Рекомендованный диапазон рН (25 °С)	1,0–12,5
Обычный диапазон давлений, МПа	1–5
Температура, °С	25–60
Рекомендованные параметры дезинфекции	
Концентрация перекиси водорода (25 °С), ppm, не более	1000
Температура дезинфекции горячей водой (<0,17 МПа), °С	80

Перед проведением серии экспериментов установку подвергли мойке щелочным моющим раствором Divos 116 (Diversey, США) и кислотным раствором Divos 2 (Diversey, США), приготовленными добавлением 15 мл средства к 10 л ОО воды. Продолжительность реагентной мойки составляла 30 мин. Промежуточные промывки выполняли ОО водой до снижения электропроводности (УЭП) во внутреннем объеме установки до значений, измеренных в ОО воде. Flux-тест после этой мойки считали базовым в последующих экспериментах.

### **Глава 3. Исследование основных параметров переработки НФ пермеатов ОО**

Спустя всего несколько лет с момента появления первых нанофильтрационных (НФ) мембран в середине 80-х гг. XX в. [22] процесс НФ нашел применение в переработке молока. На текущий момент НФ является испытанным и зарекомендовавшим себя промышленным методом концентрирования молочного сырья на протяжении четырех десятилетий [20, 25, 26]. Исследования процесса в этом прикладном поле не прекращаются и на сегодняшний день (например, [27–29]). Тем не менее, ограниченная информация доступна из литературы о составе НФ пермеатов, образующихся при НФ молочного сырья. Этот поток, с одной стороны, содержит слишком малую концентрацию ценных компонентов для их рентабельного выделения; с другой стороны, СВ НФ пермеата препятствуют его использованию в качестве замены воде без какой-либо предварительной очистки. Поэтому НФ пермеат не стал объектом детального изучения и рассматривался преимущественно как отход с низким ХПК, подлежащим соответствующей переработке на очистных сооружениях.

#### **3.1 Исследование состава и свойств пермеата нанофильтрации молочного сырья**

В настоящей работе особое внимание было уделено составу и свойствам НФ пермеатов, получаемых в промышленном процессе, как сырья для получения воды, пригодной для использования на молочном производстве. Для этого были изучены

НФ пермеаты, формирующиеся при концентрировании УФ пермеатов молока или молочной сыворотки в производстве белковых концентратов.

Для оценки реальной вариативности проведен анализ НФ пермеатов, полученных на мембранах с различным сроком эксплуатации: менее 3 месяцев (новые мембраны, до 100 производственных циклов) и более 2 лет эксплуатации (изношенные мембраны, с наработкой около 700 производственных циклов).

В промышленных условиях НФ пермеат характеризуется вариабельностью состава исходного сырья, поскольку формируется из смесей УФ пермеатов различного происхождения: подсырной и творожной сыворотки, обезжиренного молока и пермеатов, полученных после диафильтрации. Соотношение указанных потоков определяется структурой переработки молочного сырья. Отбор образцов НФ пермеата осуществлялся на предприятии, ежедневно вырабатывающем около 19 т УФ пермеата молока, 38 т пермеата подсырной сыворотки и 8,7 т пермеата творожной сыворотки, что приблизительно соответствует 29, 58 и 13 % от общего объема УФ пермеата.

Дополнительно, для оценки вариабельности состава НФ пермеата, формирующегося при использовании мембран различных производителей с сопоставимыми паспортными характеристиками, проанализированы образцы, полученные с применением мембран АО «РМ Нанотех» и «Rising Sun». Совокупность перечисленных факторов определяет диапазон концентраций компонентов и отражает реальные условия промышленной переработки [120].

В таблице 3.1 представлено сравнение параметров процесса НФ с новыми и изношенными мембранами.

Таблица 3.1 – Параметры работы НФ установки на новых и изношенных мембранных элементах

Циркуляционный контур	Новые мембраны «РМ Нанотех»		Новые мембраны «Rising Sun»		Изношенные мембраны «РМ Нанотех»	
	I	II	I	II	I	II
Давление, МПа	27,8 ± 1,3	28,1 ± 1,4	23,1 ± 2,3	23,1 ± 2,3	29,4 ± 0,5	29,3 ± 0,9
Температура, °С	13,8 ± 1,1	15,6 ± 1,0	15,0 ± 1,5	15,7 ± 1,4	13,6 ± 0,5	15,2 ± 0,5
Тангенциальный поток, м <sup>3</sup> /ч	2,9 ± 0,3	0,7 ± 0,1	3,4 ± 0,3	0,5 ± 0,2	2,3 ± 0,2	0,6 ± 0,4
Содержание СВ в ретентате, г/100 г	22,1 ± 1,4		20,7 ± 0,8		20,5 ± 1,6	

В тех же промышленных выработках, в которых определялись параметры НФ, были отобраны для анализа образцы НФ пермеатов (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Состав и свойства НФ пермеатов молочного сырья (образцы 10 выработок)

Показатели	Мембраны «РМ Нанотех» (до 100 произв. циклов)	Мембраны «Rising Sun» (до 100 произв. циклов)	Мембраны «РМ Нанотех» (около 700 произв. циклов)
СВ, г/100 г	0,43 ± 0,10	0,30 ± 0,06	0,32 ± 0,10
рН	5,98 ± 0,42	6,28 ± 0,23	6,22 ± 0,19
УЭП, мСм/см	3,84 ± 0,77	4,17 ± 0,69	3,22 ± 0,66
Зола, г/100 г	0,20 ± 0,05	0,21 ± 0,04	0,13 ± 0,04
Натрий, мг/кг	200 ± 42	225 ± 38	144 ± 61
Калий, мг/кг	597 ± 186	768 ± 231	350 ± 108
Магний, мг/кг	0,8 (0–3,5)	0,5 (0–5)	1,9 ± 1,2
Кальций, мг/кг	Не обнаружен	Не обнаружен	6,6 ± 4,1
Хлорид, мг/кг	655 ± 230	857 ± 273	406 ± 123
Фосфат, мг/кг	199 ± 77	163 ± 47	126 ± 34
Общий азот, мг/кг	128 ± 18	110 ± 23	78 ± 19
Лактоза, мг/л	1187 ± 704	329 ± 117	2028 ± 573
Галактоза, мг/л	258 ± 95	45 ± 17	86 (0–414)
Глюкоза, мг/л	64 (23–167)	25 ± 11	57 (0–557)

Анализ данных позволяет оценить влияние эксплуатационного износа мембран и их производителя на состав НФ пермеата.

При сопоставлении новых и изношенных мембран производства «РМ Нанотех» установлено, что длительная эксплуатация мембран сопровождается изменением их селективных свойств. В результате соотношение основных компонентов в пермеате становится ближе к таковому в перерабатываемом сырье [121], что свидетельствует о потере селективности мембран. Эти изменения сопровождаются существенным снижением осмолярности раствора, поскольку основной вклад в осмолярность вносят минералы (70–75 %).

Так, содержание золы в НФ пермеате, полученном с использованием новых мембран, составляло в среднем 0,20 г/100 г, тогда как при использовании изношенных мембран – 0,13 г/100 г, что соответствует снижению содержания золы в СВ на 6 %. Также установлено, что при увеличении срока эксплуатации мембран снижается их селективность по лактозе, что сопровождается увеличением ее концентрации в СВ НФ пермеата на 35 %.

Сравнение НФ пермеатов, полученных с использованием новых мембран различных производителей («РМ Нанотех» и «Rising Sun»), показало близкие значения рН, содержания СВ и УЭП, что подтверждает сопоставимость полученных пермеатов. Вместе с тем установлено, что при использовании мембран «Rising Sun» содержание лактозы в СВ пермеата было в 2,5 раза ниже, чем при применении мембран «РМ Нанотех». Это может быть связано с различиями характеристик мембранного полотна и, как следствие, селективности мембранных элементов.

Независимо от производителя и степени износа мембранных элементов, кальций и магний в НФ пермеате либо не обнаруживались, либо присутствовали в следовых количествах, что свидетельствует о высоком удержании двухвалентных ионов в НФ ретентате.

Следует отметить, что во всех исследованных НФ пермеатах содержание калия превышало содержание натрия, что подтверждает гипотезу, выдвинутую в первой главе, о преобладании калия над натрием в молочном сырье и продуктах его переработки.

### 3.2 Исследование параметров переработки НФ пермеатов обратным осмосом

Полимерные спиральные мембранные элементы завоевали популярность в промышленной водоподготовке, водоочистке, пищевой промышленности и других производствах благодаря их дешевизне и возможности варьирования транспортных характеристик в широких пределах. Основным недостатком полимерных мембран является их недолговечность. Как правило, производители устанавливают гарантийный период на свою продукцию 1 год при условии строгого соблюдения правил эксплуатации [122]. Износ полимерных мембранных элементов необходимо принимать в расчет не только из-за его потенциального влияния на производительность оборудования, но также из-за влияния на свойства продуктов фильтрации. В случае полишинга НФ пермеата это особенно актуально, поскольку изменение проницаемости мембран в результате их продолжительной эксплуатации грозит не снижением выхода или производительности, а получением некондиционного продукта мембранной очистки.

Проблема износа полимерных мембран хорошо освещена в научной литературе [123–130]. Однако в подавляющем большинстве случаев исследователи посвящают работы старению мембран в результате контакта с активным хлором или кислородом. Действительно, окислители оказывают сильнейшее воздействие на структуру мембран по сравнению с прочими реагентами, контактирующими с мембраной при фильтрации или мойке. Тем не менее, даже если протокол мойки мембранного оборудования не подразумевает использования окислителей, износ и вытекающие изменения процесса и продукта остаются вопросом времени.

### 3.2.1 Исследование влияния давления на производительность ОО при переработке НФ пермеата молочного сырья

Давление является движущей силой баромембранных процессов и поэтому оказывает существенное влияние на их параметры. Это справедливо для всего семейства процессов мембранной фильтрации. Соответственно, в обратном осмосе как производительность, так и характеристики фильтрата в высокой степени зависят от прилагаемого давления [131].

Для получения детальной информации о влиянии давления на производительность при обратноосмотической обработке НФ пермеата были выполнены выработки с давлением, изменяющимся в диапазоне от 0,8 до 5,5 МПа (значения, примерно соответствующие пределам эксплуатации обратноосмотических мембран большинства производителей) [117,119]. Производительность в эксперименте отождествлялась с потоком пермеата через единицу площади мембраны в единицу времени.

На рисунке 3.1 приводится зависимость скорости потока через мембрану при обратном осмосе НФ пермеата, полученного фильтрацией через новые и изношенные НФ мембранные элементы. Перед измерением НФ пермеат концентрировали до 1, 2 и 3 % СВ по рефрактометру. Установлено, что при обратном осмосе НФ пермеата, независимо от ФК и износа мембранных элементов, скорость потока через мембрану изменяется по линейной зависимости (таблица 3.3). Отсутствие критического потока, и следовательно, отсутствие признаков мембранного загрязнения в исследованных режимах подтверждает устойчивость и предсказуемость работы системы, а также ее пригодность к масштабированию.

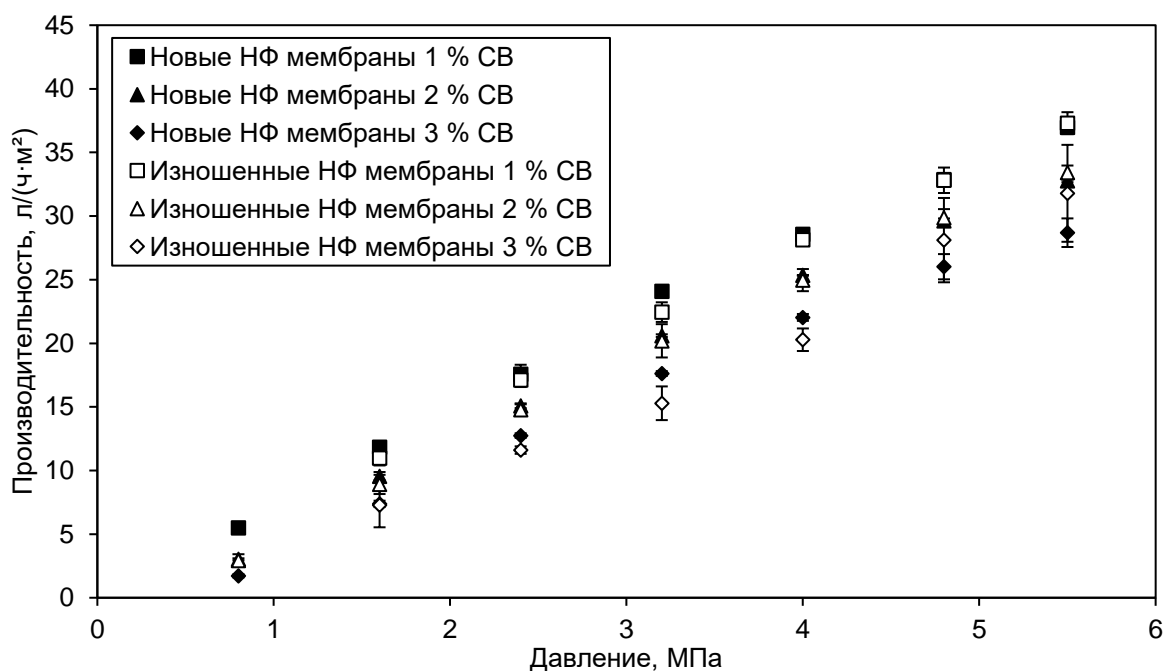


Рисунок 3.1 – Зависимость производительности от давления при обратном осмосе НФ пермеата ( $n = 2$ )

Минимальное давление, необходимое для преодоления гидравлического сопротивления ОО мембраны, было невозможно точно определить в условиях проведения эксперимента. Можно предположить, что величина минимального давления была примерно равна 0,1–0,6 МПа; достоверное влияние степени концентрирования ретентата на этот параметр не выявлено.

Повышение рабочего давления приводит к увеличению движущей силы процесса обратного осмоса и сопровождается ростом удельного потока пермеата. Вместе с тем, давления 5,0–5,5 МПа относятся к области высоких, пограничных для эксплуатации мембранных элементов значений. В связи с этим давление 4 МПа было принято, как рациональный режим исследования, обеспечивающий интенсификацию процесса за счет увеличения потока пермеата без перехода в область предельно допустимых эксплуатационных нагрузок на мембранный элемент.

Таблица 3.3 – Коэффициенты уравнений линейной регрессии  $f(x) = ax + b$ , полученные методом наименьших квадратов, для зависимостей потока через мембрану от давления

	Содержание СВ в ретентате, % (по рефрактометру)		
	1,0	2,0	3,0
Новые мембраны			
$a$ , л/(ч·м <sup>2</sup> ·МПа)	6,682 (6,066; 7,298)	6,325 (5,675; 6,974)	5,775 (5,176; 6,374)
$b$ , л/(ч·м <sup>2</sup> )	1,200 (-0,989; 3,390)	-0,721 (-3,032; 1,590)	-1,796 (-3,926; 0,333)
Коэффициент детерминации $R^2$	0,9936	0,9921	0,9919
Скорректированный $R^2$ (adjusted $R^2$ )	0,9923	0,9905	0,9903
Изошенные мембраны			
$a$ , л/(ч·м <sup>2</sup> ·МПа)	7,024 (6,716; 7,332)	6,606 (6,272; 6,941)	6,432 (5,356; 7,508)
$b$ , л/(ч·м <sup>2</sup> )	0,018 (-1,160; 1,196)	-1,668 (-2,856; -0,479)	-3,988 (-8,105; 0,130)
Коэффициент детерминации $R^2$	0,9990	0,9981	0,9857
Скорректированный $R^2$ (adjusted $R^2$ )	0,9988	0,9977	0,9821
* В скобках указан диапазон значений коэффициентов уравнения регрессии в рамках 95%-ного доверительного интервала			

Величина  $x_0$ , при  $f(x_0) = 0$ , соответствующая давлению, достаточному для преодоления гидравлического сопротивления мембраны, варьировала в пределах от  $-3,988$  до  $1,768$ . По-видимому, расхождение  $x_0$  с опытными данными свидетельствует о неадекватности линейной регрессии для описания зависимости при небольшом давлении или трансмембранном потоке.

Величина коэффициента  $b$  позволяет оценить увеличение потока через мембрану при снижении степени концентрирования ретентата. Варьирование СВ ретентата в исследуемом диапазоне приводило к изменениям потока до  $6$  л/(ч·м<sup>2</sup>) при абсолютных значениях от  $3$  до  $40$  л/(ч·м<sup>2</sup>).

В свою очередь, величина коэффициента  $a$ , соответствующего приращению потока при увеличении давления на  $1$  МПа, не зависела от содержания СВ в

ретентате в исследуемом диапазоне ( $p = 0,1979$ , критерий Краскела – Уоллиса) и составляла 6–7 л/(ч·м<sup>2</sup>·МПа) (рисунок 3.2).

Согласно концепции критического потока [132], характер зависимости не предполагает образования мембранного загрязнения при всех исследованных режимах процесса.

Выявлено, что увеличение потока через мембрану с увеличением давления на 1 МПа практически не зависело от изменений в составе НФ пермеата, обусловленных износом мембран (рисунок 3.2).

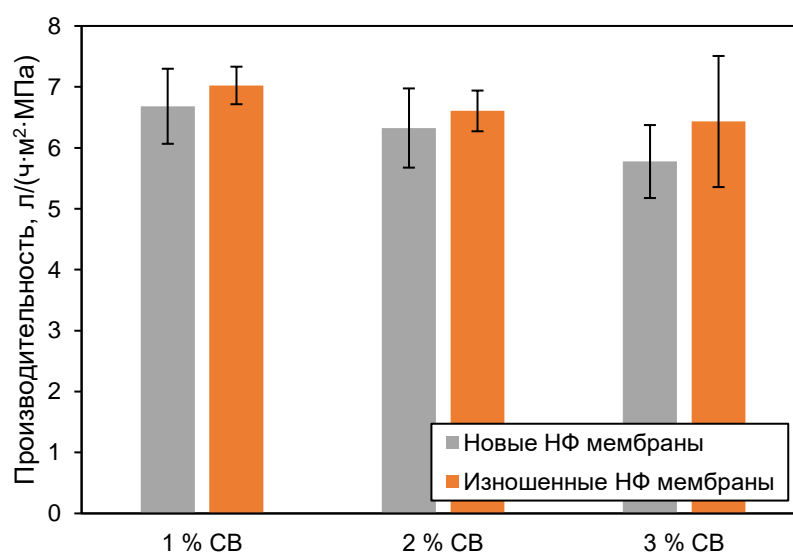


Рисунок 3.2 – Приращение потока через мембрану с увеличением давления на 1 МПа при обратноосмотической фильтрации НФ пермеата ( $n = 2$ )

Ввиду того, что ОО пермеаты содержат растворенные низкомолекулярные вещества в очень низкой концентрации, охарактеризовать их состав можно лишь с привлечением точных аналитических методов, таких, как ВЭЖХ, оптическая эмиссионная спектроскопия [60], масс-спектрометрия [133, 134] или атомно-абсорбционная спектрометрия [135]. Традиционно в анализе ОО пермеата оперируют интегральными показателями, непосредственно или косвенно оценивающими содержание в нем групп веществ: содержание СВ, ХПК/БПК, удельная электропроводность и т. п. [60].

В диапазоне концентраций ОО ретентата от 1 до 3 % СВ и диапазоне давлений от 0,8 до 5,5 МПа, установлено, что увеличение давления на 1 МПа приводило к росту потока пермеата на 6–7 л/(ч·м<sup>2</sup>). При этом при фильтрации НФ пермеата, полученного на изношенных НФ мембранах, скорость потока была в среднем немного быстрее, чем при переработке пермеата, сформированного новыми мембранами. Указанная разница свидетельствует о различиях в осмотическом давлении исследуемых растворов, что связано главным образом с особенностями их компонентного состава.

Состав НФ пермеата существенно влияет на величину осмотического давления, возникающего на обратноосмотической мембране. Пермеат, полученный на новых НФ мембранах, содержит большую долю минеральных веществ. Минеральные компоненты, являясь электролитами, вносят значительный вклад в осмотическое давление раствора, увеличивая осмотическую концентрацию и снижая эффективную движущую силу процесса обратного осмоса.

В противоположность этому, пермеат, сформированный на изношенных НФ мембранах, имеет в своем составе меньше минералов, но при этом содержит больше лактозы. Вклад органических веществ в осмотическое давление значительно ниже по сравнению с вкладом небольших минеральных ионов. Это приводит к снижению осмотического давления на мембранной поверхности и обеспечивает более высокие значения потока при тех же рабочих давлениях.

В ходе эксперимента была измерена удельная электропроводность ОО пермеатов, полученных при различных значениях давления и степенях концентрирования. Электропроводность определяется экспресс-методом и позволяет охарактеризовать содержание электролитов в растворе, которые составляют существенную часть растворенных веществ сырья (таблица 3.2). Это делает кондуктометрию удобным методом для быстрой оценки качества ОО пермеата, полученного при фильтрации сырья молочного происхождения.

На рисунке 3.3 представлена зависимость удельной электропроводности ОО пермеата от давления в проведенных выработках. При сравнении НФ пермеатов электропроводность была в среднем выше у растворов, полученных фильтрацией

через новые мембраны, в ОО пермеатах наблюдалась противоположная тенденция. Электропроводность была выше в ОО пермеате, если для получения НФ пермеата использовались изношенные мембраны: 39–750 мкСм/см в сравнении с 29–178 мкСм/см для новых НФ мембран.

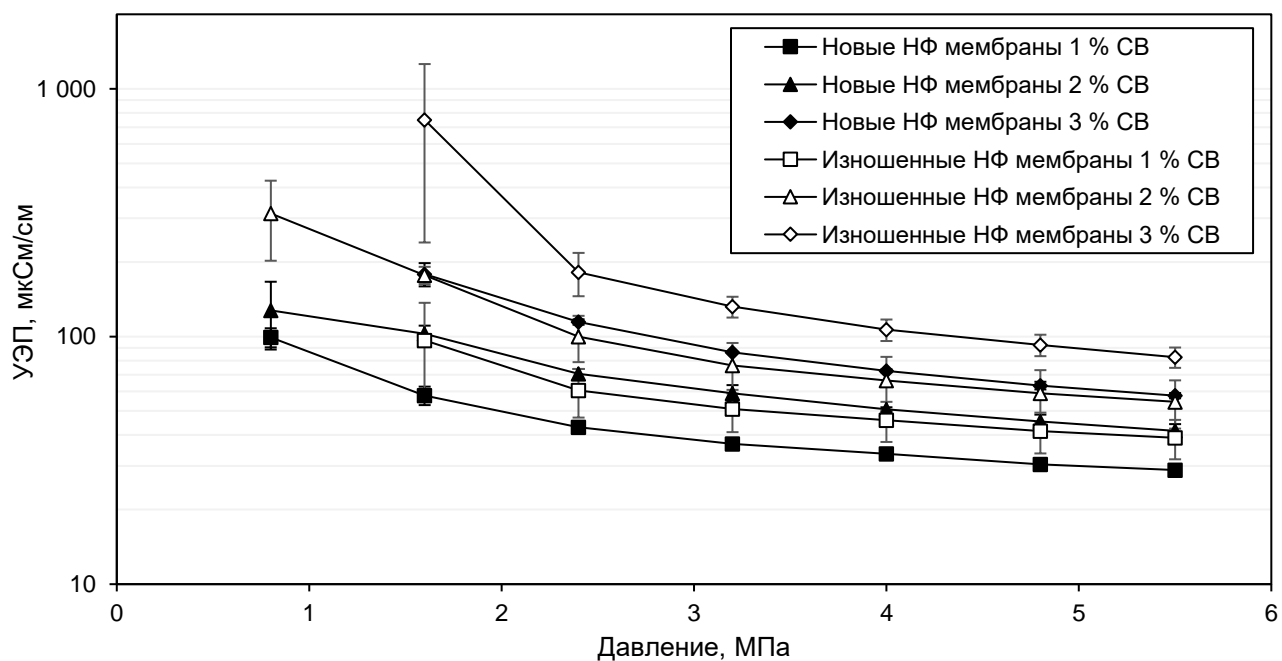


Рисунок 3.3 – Зависимость удельной электропроводности фильтрата от давления при обратном осмосе НФ пермеата молочного сырья ( $n = 2$ )

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что степень износа НФ мембран и обусловленная ей вариабельность состава НФ пермеата не оказывают критического влияния на процесс его обратноосмотической очистки. Вместе с тем, повышение электропроводности пермеатов, полученных на изношенных НФ мембранах, указывает на увеличение суммарного содержания ионных компонентов.

ОО пермеаты, полученные при высоких давлениях и небольших ФК, отличались минимальной электропроводностью, что свидетельствует о низкой концентрации растворенных веществ и согласуется с базовыми принципами баромембранной фильтрации [136].

Как правило, в мембранных процессах важное значение имеет не общее содержание минеральных элементов – электролитов, а концентрация элементов, образующих труднорастворимые соединения, поскольку они могут создавать риск мембранного загрязнения. Для обратного осмоса НФ пермеата можно прогнозировать низкий риск минерального загрязнения ввиду ряда факторов. В частности, это слабокислая реакция среды, низкое содержание кальция и магния из-за задержания этих элементов НФ мембраной. Важное значение также имеет ионная сила раствора. В НФ пермеате ионная сила значительно выше, чем в водопроводной воде – около 20 ммоль/л и 7 ммоль/л [137] соответственно (с учетом средних концентраций  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{P}$  в пересчете на  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}$  в пересчете на  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). Относительно высокая концентрация конкурирующих ионов в НФ пермеате должно препятствовать осаждению кальциевых солей [138].

### **3.2.2 Исследование влияния продолжительности фильтрации на производительность ОО**

Промышленное мембранное оборудование, как правило, работает в непрерывном режиме с остановками на мойку для восстановления производительности. С целью сопоставления особенностей протекания длительного промышленного процесса обратноосмотической фильтрации НФ пермеата при использовании новых и изношенных НФ мембран была смоделирована продолжительная работа установки в непрерывном режиме. Для этого сырье концентрировали до заданного содержания СВ 1–4 %, после чего потоки пермеата и ретентата замыкали на емкость с сырьем. Этот момент считали началом экспериментальной выработки, начиная с которого периодически

измеряли скорость потока через мембрану. В качестве контрольной выработки использовали работу установки на ОО воде.

Полученные данные отражены на рисунках 3.4–3.5.

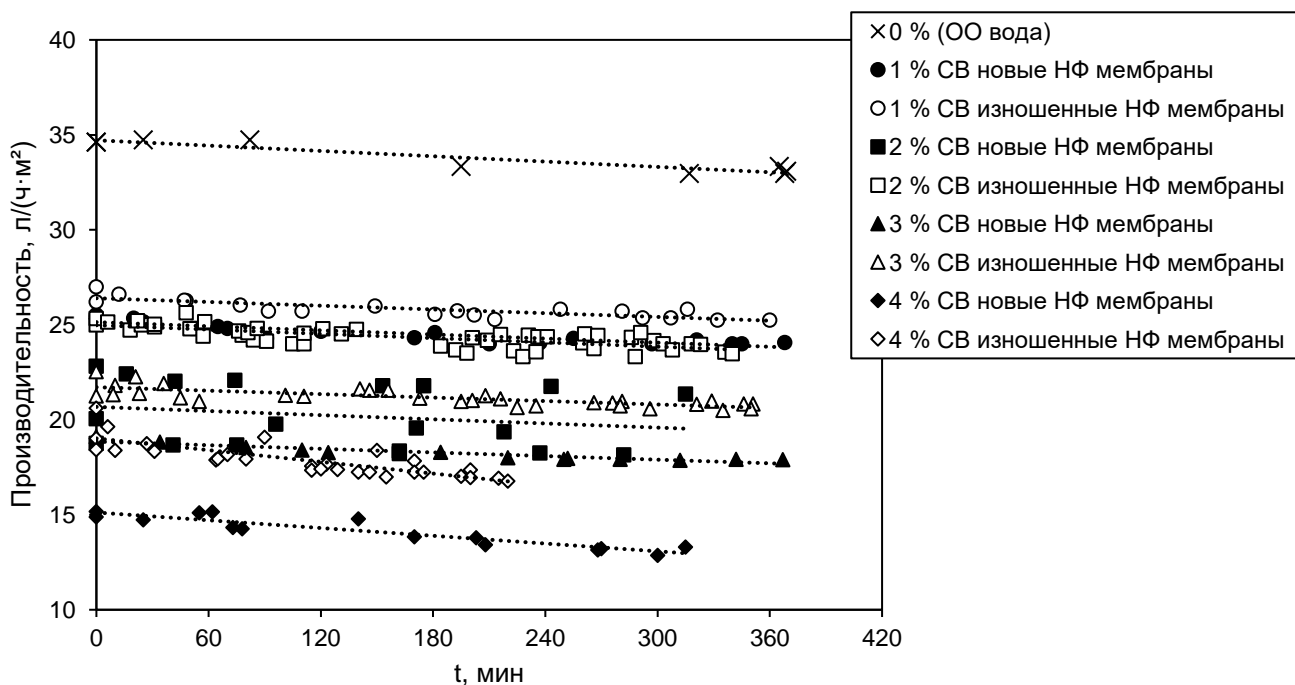


Рисунок 3.4 – Снижение производительности ОО установки в течение выработки ( $n = 2$ )

Эксперимент показал, что начальная скорость потока через мембрану была заметно ниже, если для получения НФ пермеата использовали новые мембраны. Однако во всех проведенных выработках не было выявлено критического снижения потока через мембрану со временем.

Был выполнен дисперсионный анализ, направленный на сравнение величин начального потока и снижения потока со временем для выработок с использованием новых и изношенных мембран. Дисперсионный анализ оперировал коэффициентами уравнений линейной регрессии  $f(x) = ax + b$ , описывающих снижение потока через мембрану в каждой отдельной выработке. Так, коэффициент  $a$  показывал поток через мембрану в начальный момент времени, а в качестве меры снижения потока использовали величину  $a/b \cdot 100$  % (%/ч), т. е. среднее снижение потока за час фильтрации в % от начального потока.

Выявлено, что начальный поток пермеата (рисунок 3.5а) в аналогичных условиях выработки всегда отличался при фильтрации НФ пермеатов, полученных на новых и изношенных мембранах. Кроме того, во всех опытных выработках начальный поток отличался от контрольной выработки с ОО водой. Различие составляло до 20 % (поток пермеата меньше для новых мембран). Наиболее вероятной причиной таких систематически низких потоков при фильтрации НФ пермеата, полученного на новых мембранах, является высокая осмотическая концентрация раствора. Эти результаты подтверждают ранее сделанный вывод о том, что состав НФ пермеата, сформированного на новых мембранах, характеризуется большей долей ионных компонентов, что приводит к увеличению осмотического давления и, как следствие, к снижению скорости потока пермеата.

Скорость снижения потока, напротив, не отличалась для новых и изношенных мембран, и лишь в одном случае достоверно отличалась от значения в контрольной выработки – 4 % СВ в ретентате, изношенные мембраны ( $p = 0,0287$ ). Полученные данные говорят, фактически, об отсутствии мембранного загрязнения при фильтрации НФ пермеатов вплоть до содержания СВ в ретентате 4 %.

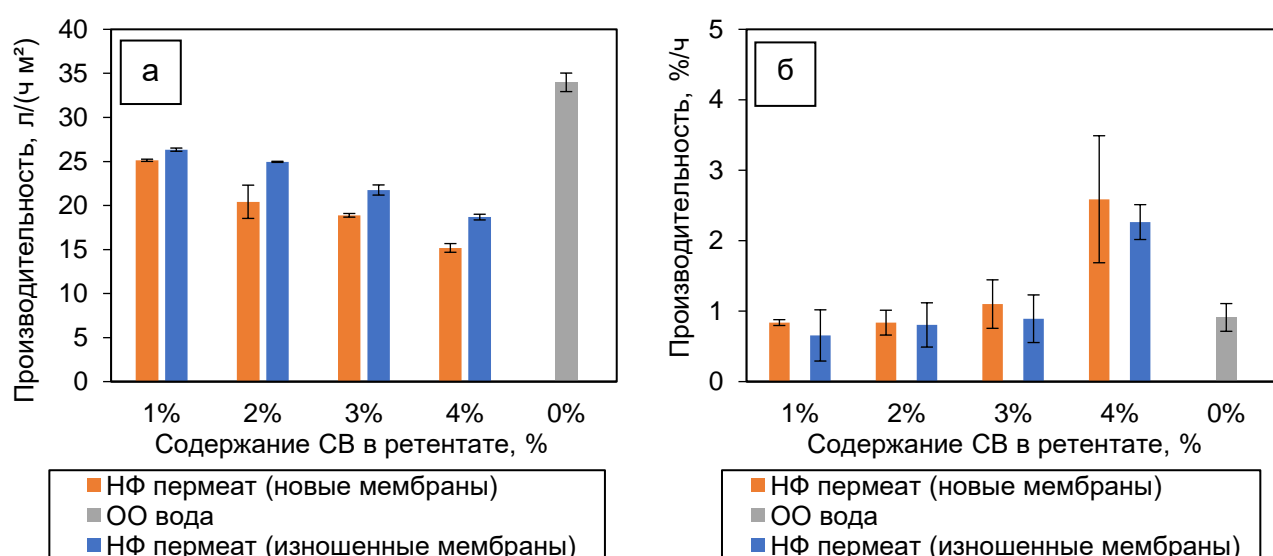


Рисунок 3.5 – Начальный поток пермеата через мембрану в зависимости от содержания СВ в ретентате (а); скорость падения потока через мембрану относительно начального значения (б)

Скорость снижения потока при фильтрации ОО воды является «базовой линией», поскольку фильтрация воды на промышленном оборудовании характеризуется стабильным потоком через мембрану [139]. Таким образом, если в эксперименте снижение потока соответствует значению для фильтрации ОО воды, можно рассчитывать на пренебрежимо малое снижение потока при масштабировании до промышленного процесса.

С учетом крайне низкого содержания кальция и магния в НФ пермеате (таблица 3.2) представляется маловероятным предположение о том, что причиной снижения потока являлось минеральное загрязнение мембраны. Известно, что содержание кальция и магния в водопроводной воде не превышает 52,6 и 168 мг/л, соответственно [137, 140] (медианные значения 8 и 27 мг/л по [140], 58,4 и 12,7 мг/л по [137]). При таких уровнях кальция и магния обратноосмотическое оборудование, задействованное в водоподготовке, тем не менее, может работать без потребности в мойке несколько недель [141]. Однако ухудшение транспортных характеристик мембраны, нетипичное для обратного осмоса воды, при обратном осмосе НФ пермеата может быть обусловлено другими особенностями состава последнего. К примеру – тем, что в нем основные анионы, участвующие в образовании солей жесткости – фосфаты, а не карбонаты, доминирующие в составе сетевой воды.

### **3.2.3 Исследование зависимости качественных характеристик ОО ретентата и пермеата от параметров фильтрации**

При переработке НФ пермеата обратным осмосом образуются два основных потока: ОО ретентат и ОО пермеат. Полученные данные об электропроводности ОО пермеатов дают общее представление о том, как режимы фильтрации влияют на задержание электролитов и большинства остальных растворенных веществ. Для

более детального понимания процесса концентрации и перераспределения компонентов были дополнительно исследованы ОО ретентаты, полученные при фильтрации НФ пермеатов на новых и изношенных мембранах, сконцентрированных до 1–3 % СВ (по рефрактометру).

Состав ОО ретентатов и их основные физико-химические характеристики приведены в таблице 3.4, что позволяет сопоставить изменения параметров от содержания СВ и степени износа НФ мембран.

Таблица 3.4 – Состав и свойства ОО ретентатов ( $n = 3$ )

Показатели	СВ по рефрактометру, %		
	1,0	2,0	3,0
<b>Новые НФ мембраны</b>			
СВ, г/100 г	0,84 ± 0,12	1,75 ± 0,13	2,49 ± 0,52
УЭП, мСм/см	6,42 ± 2,04	15,13 ± 4,11	16,53 ± 0,39
рН, ед.	6,76 ± 0,40	7,37 ± 0,10	6,99 ± 0,37
Титруемая кислотность, °Т	5,8 ± 0,3	8,0 ± 2,3	26,3 ± 18,0
Зола, г/100 г	0,33 ± 0,16	0,87 ± 0,24	1,08 ± 0,06
Натрий, мг/кг	552 ± 21	1009 ± 219	1334 ± 58
Калий, мг/кг	1381 ± 15	2370 ± 784	2909 ± 681
Магний, мг/кг	8 ± 2	13 ± 4	25 ± 8
Кальций, мг/кг	51 ± 11	73 ± 8	131 ± 38
Хлорид, мг/кг	1634 ± 23	2757 ± 1176	2073 ± 614
Фосфат, мг/кг	184 ± 10	341 ± 24	794 ± 91
<b>Изношенные НФ мембраны</b>			
СВ, г/100 г	0,94 ± 0,05	1,62 ± 0,16	2,16 ± 0,43
УЭП, мСм/см	5,67 ± 0,82	10,39 ± 1,05	15,48 ± 1,55
рН	6,41 ± 0,25	6,57 ± 0,18	6,77 ± 0,24
Титруемая кислотность, °Т	2,8 ± 0,7	4,9 ± 1,1	7,1 ± 0,3
Зола, г/100 г	0,31 ± 0,05	0,60 ± 0,08	0,85 ± 0,08
Натрий, мг/кг	353 ± 51	715 ± 115	1080 ± 115
Калий, мг/кг	843 ± 118	1533 ± 186	2082 ± 219
Магний, мг/кг	8 ± 0	16 ± 2	24 ± 5
Кальций, мг/кг	46 ± 2	78 ± 4	118 ± 40
Хлорид, мг/кг	1028 ± 200	1832 ± 238	2371 ± 215
Фосфат, мг/кг	366 ± 13	774 ± 148	1257 ± 97

Анализ данных таблицы 3.4 показывает закономерное изменение состава и физико-химических свойств ОО ретентатов, полученных при концентрировании НФ пермеатов, в зависимости от степени концентрирования и состояния НФ мембран. При увеличении содержания сухих веществ в ретентате от 1,0 до 3,0 % отмечается пропорциональный рост УЭП, зольности и концентрации минеральных

компонентов, что подтверждает эффективное удержание растворенных веществ ОО мембраной.

ФК разных режимов фильтрации, рассчитанные по содержанию золы в сырье (НФ пермеате) и ОО ретентате, приведены в таблице 3.5 и рисунке 3.6. При расчете допускалось, что ОО пермеат не содержит зольного остатка [60]. ФК – это практически важный показатель, определяющий выход очищенной воды из единицы объема НФ пермеата. Дисперсионный анализ не выявил значимых различий между факторами, соответствующими обратноосмотическому концентрированию НФ пермеатов, полученных на новых и изношенных мембранах, до аналогичных СВ ( $p \geq 0,05$ ).

Таблица 3.5 – ФК НФ пермеата, рассчитанный по золе ( $n = 3$ )

Содержание СВ по рефрактометру, г/100 г	ФК	
	Новые мембраны	Изношенные мембраны
1,0	$1,70 \pm 0,89$	$2,45 \pm 0,82$
2,0	$4,45 \pm 1,59$	$4,65 \pm 1,49$
3,0	$5,50 \pm 1,30$	$6,61 \pm 2,03$

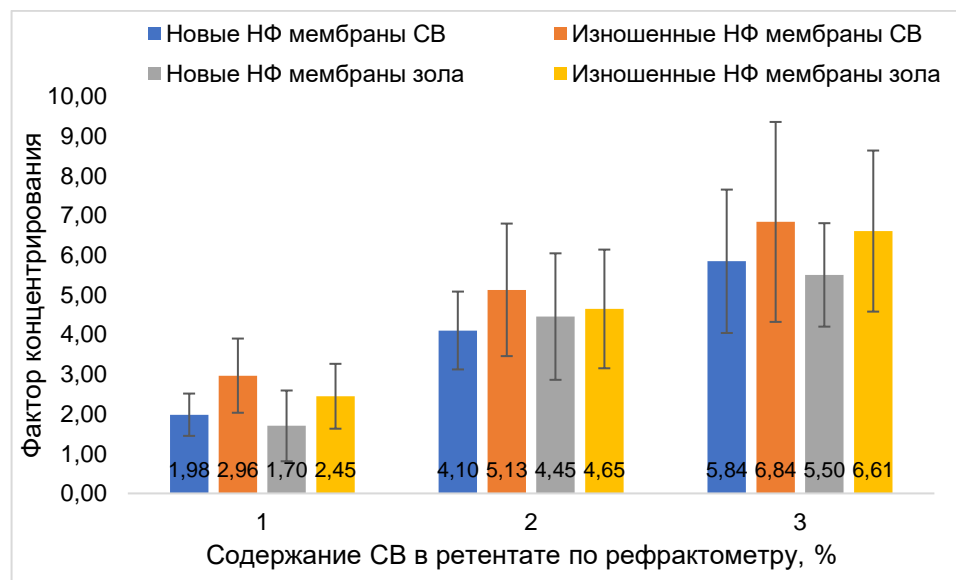


Рисунок 3.6 – ФК НФ пермеата молочного сырья, рассчитанный по СВ и золе ( $n = 3$ )

Различия между ФК, основывающимися на двух показателях, были статистически незначительными ( $p \geq 0,614$ ). Однако средние значения фактора во всех опытах были ниже, если расчет базировался на содержании золы. Это может объясняться лучшей проницаемостью ОО мембраны для зольных элементов по сравнению с прочими компонентами сырья.

Согласно приведенным ФК, в зависимости от износа НФ мембран выход ОО пермеата может составлять 80–85 % от объема очищаемого НФ пермеата при его концентрировании до 3 % по рефрактометру.

Динамика изменения концентрации минералов в ОО ретентате при переработке НФ пермеата, полученного на новых и изношенных мембранах, представлена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Относительное содержание минеральных элементов в ОО ретентате при концентрировании НФ пермеата

СВ, г/100 г		Доля компонента в минеральной фракции, г/100 г					
по рефрактометру	высушиванием	Na	Mg	Фосфат	Cl	K	Ca
Старые НФ мембраны							
–	$0,32 \pm 0,10$	13,9	0,2	12,2	39,3	33,8	0,6
1	$0,94 \pm 0,05$	13,4	0,3	13,9	38,9	31,9	1,7
2	$1,64 \pm 0,16$	14,4	0,3	15,7	37	31	1,6
3	$2,16 \pm 0,43$	15,6	0,4	18,1	34,2	30	1,7
Новые НФ мембраны							
–	$0,43 \pm 0,10$	12,1	0	12,1	39,6	36,1	0
1	$0,84 \pm 0,12$	14,5	0,2	4,8	42,9	36,2	1,3
2	$1,75 \pm 0,13$	15,4	0,2	5,2	42	36,1	1,1
3	$2,49 \pm 0,52$	18,4	0,3	10,9	28,5	40	1,8

Полученные данные о концентрировании для старых НФ мембран позволяют сделать вывод о преимущественной проницаемости этих мембран для хлора (Cl) и калия (K). Так, их относительное содержание в группе минеральных макроэлементов снижалось с 39,3 г/100 г до 34,2 г/100 г для Cl и с 33,8 г/100 г до 30,0 г/100 г для K. Для НФ пермеата, полученного с использованием новых НФ мембран, наблюдалось аналогичное снижение содержания Cl, которое уменьшилось с 39,6 г/100 г до 28,5 г/100 г. Однако в случае с K наблюдается

противоположная тенденция: его содержание увеличилось с 36,1 г/100 г до 40,0 г/100 г в процессе концентрирования.

Несмотря на обозначенные изменения в составе сырья при концентрировании, в целом соотношение элементов принципиально не изменялось.

Параметры ОО пермеатов, полученных при давлениях 2, 4 и 5,5 МПа после предварительного концентрирования НФ пермеата до 1–3 % сухих веществ (по рефрактометру), представлены в таблице 3.7. Несмотря на варьирование давления и степени концентрирования сырья в указанных пределах, содержание СВ, рН и титруемая кислотность статистически значимо не изменялись в зависимости от режима фильтрации ( $p \geq 0,05$ ).

Такие результаты дисперсионного анализа можно объяснить, во-первых, вариабельностью параметров НФ пермеатов, которые использовался в качестве сырья (таблица 3.2) и, во-вторых, недостаточной точностью методов, использованных для анализа ОО пермеата, содержащего очень небольшую концентрацию определяемых веществ. УЭП, напротив, в большинстве опытов обнаруживала значимые различия – как при изменении давления, так и при изменении ФК.

Сравнение свойств ОО пермеатов, выработанных в аналогичных условиях из сырья, полученного фильтрацией на новых и изношенных НФ мембранах, не показало значимых различий ( $p \geq 0,05$ ). Исключение составила титруемая кислотность пермеатов, полученных при концентрировании сырья до 3 % СВ при давлении 2 МПа ( $p = 0,018$ ).

В ОО пермеатах обнаружено от 32 до 225 мг/кг СВ, в среднем по всем исследованным образцам около 80 мг/кг. СВ как интегральный показатель, учитывающий присутствие большинства примесей в ОО пермеате, является информативным и представляет практический интерес.

Таблица 3.7 – Свойства ОО пермеатов, полученных при переработке НФ пермеатов молочного сырья ( $n = 3$ )\*

Давление, МПа	СВ в ретенате по рефрактометру, %	СВ в пермеате, мг/кг	УЭП в пермеате, мкСм/см *	pH пермеата	Титруемая кислотность пермеата, °Т
Старые НФ мембраны					
2	1,0	93 ± 43	65,8 ± 21,3 <sup>a**</sup>	5,06 ± 0,10	0,61 ± 0,22
	2,0	106 ± 35	121,0 ± 26,5 <sup>ab</sup>	5,04 ± 0,21	0,43 ± 0,04
	3,0	111 ± 25	192,2 ± 65,1 <sup>b A</sup>	5,16 ± 0,30	0,33 ± 0,03 <sup>A</sup>
4	1,0	77 ± 30	52,2 ± 20,4 <sup>a</sup>	4,89 ± 0,19	0,52 ± 0,03
	2,0	67 ± 17	72,9 ± 17,4 <sup>a</sup>	4,89 ± 0,18	0,49 ± 0,26
	3,0	82 ± 6	113,1 ± 22,5 <sup>bB</sup>	4,96 ± 0,17	0,39 ± 0,09
5	1,0	50 ± 13	45,1 ± 16,0 <sup>a</sup>	4,82 ± 0,20	0,54 ± 0,01
	2,0	77 ± 26	64,4 ± 17,9 <sup>a</sup>	4,83 ± 0,19	0,53 ± 0,23
	3,0	71 ± 19	95,5 ± 22,8 <sup>bB</sup>	4,93 ± 0,25	0,42 ± 0,08
Новые НФ мембраны					
2	1,0	64 ± 42	58 ± 28	5,07 ± 0,11	0,48 ± 0,11
	2,0	114 ± 42	102 ± 54	5,19 ± 0,11	0,52 ± 0,08
	3,0	137 ± 81	154 ± 57	5,29 ± 0,08	0,45 ± 0,05
4	1,0	61 ± 31	46 ± 19	4,92 ± 0,07	0,45 ± 0,05
	2,0	84 ± 26	85 ± 34	5,07 ± 0,04	0,43 ± 0,07
	3,0	79 ± 49	119 ± 50	5,21 ± 0,09	0,48 ± 0,08
5	1,0	55 ± 20	39 ± 18	4,94 ± 0,05	0,45 ± 0,13
	2,0	53 ± 16	65 ± 28	4,99 ± 0,10	0,50 ± 0,10
	3,0	63 ± 22	90 ± 35	5,07 ± 0,13	0,53 ± 0,13
* $n = 5$					
** Значения, отмеченные разными буквами, отличаются значимо ( $p < 0,05$ ): строчные буквы используются для сравнения пермеатов, полученных при одинаковом давлении, заглавные буквы используются для сравнения пермеатов, полученных при одинаковой степени концентрирования сырья					

pH ОО пермеатов был в среднем на единицу ниже, чем в сырье. Судя по средним значениям pH в пермеатах, полученных при фильтрации под различным давлением, имеется тенденция к закислению пермеата при увеличении давления. Хотя такая тенденция противоречит результатам дисперсионного анализа (таблица 3.7), она прослеживалась в 7 из 9 проведенных выработок и поэтому заслуживает внимания. Вероятно, из-за роста давления снижается проницаемость мембраны для основных катионов сырья – натрия и калия, что компенсируется увеличением потока  $H^+$  в пермеат.

Низкий pH воды обычно является индикатором ее коррозионной активности; такая вода в долгосрочной перспективе представляет опасность для

контактирующих с ней металлических поверхностей, включая трубопроводы и емкости из нержавеющей стали [142]. К сожалению, используемые для оценки коррозионной активности индексы адаптированы для применения к воде из традиционных природных источников, включая полученную путем фильтрации морских и солоноватых вод. По физико-химическим свойствам и минеральному профилю она существенно отличается от ОО пермеата, полученного при фильтрации отходов молочного производства. Поэтому коррозионная активность исследуемых пермеатов может быть оценена непосредственно – по изменению толщины или массы металлической пластины [143], или косвенно – посредством специально разработанного показателя.

Титруемая кислотность в образцах ОО пермеатов, полученных из НФ пермеата составляла от 0,20 до 0,85 °Т (в среднем 0,47 °Т). Ни давление, ни ФК в исследованных диапазонах на оказывали значимого влияния на этот показатель.

Аналогично СВ, титруемая кислотность в пермеатах незначительно изменялась в зависимости от режимов фильтрации. Вклад в кислотность ОО пермеата вносят как свободные ионы водорода, так и компоненты, обеспечивающие буферную емкость раствора – фосфаты и типичные для молочного сырья органические кислоты. По-видимому, снижение проницаемости мембран при увеличении давления вместе с закислением пермеата из-за эффекта Доннана (рисунок 3.8) вкуче обеспечивали сопоставимую титруемую кислотность при всех исследованных режимах ОО.

В отличие от рассмотренных выше параметров ОО пермеатов, УЭП в основном статистически значимо менялась в зависимости от режимов фильтрации. В большей степени на УЭП оказывал влияние ФК сырья. Однако также выявлено снижение УЭП пермеата с возрастанием давления при фильтрации наиболее концентрированного сырья.

Несмотря на ограничения УЭП как показателя качества ОО пермеата, по результатам исследования она оказалась единственным параметром, посредством которого возможно было уловить значимые различия между продуктами фильтрации при разных режимах.

УЭП пермеатов варьировалась от 18 до 273 мкСм/см (в среднем 87,5 мкСм/см), т. е. не превышала типичную УЭП водопроводной воды, а при некоторых режимах соответствовала ОО воде, полученной фильтрацией сетевой воды. Данные по электропроводности свидетельствуют об ухудшении качества ОО пермеата с износом НФ мембран. Наиболее чистыми были ОО пермеаты, полученные при высоких давлениях и небольших ФК. Эффективность переработки НФ пермеата методом ОО может быть охарактеризована снижением УЭП пермеата по сравнению с НФ пермеатом, которое в различных выработках составляло от 94,2 до 98,99 %.

Сопоставимые значения УЭП имели ОО пермеаты в [60], отделенные при концентрировании молока и его УФ пермеата под давлением 1,93 МПа (рисунок 3.7). Согласно работе [60], даже при ОО молока, содержащего около 1 г/л Са, в пермеате с УЭП  $82 \pm 7$  мкСм/см оставалась концентрация этого минерала ниже предела обнаружения (ICP OES).

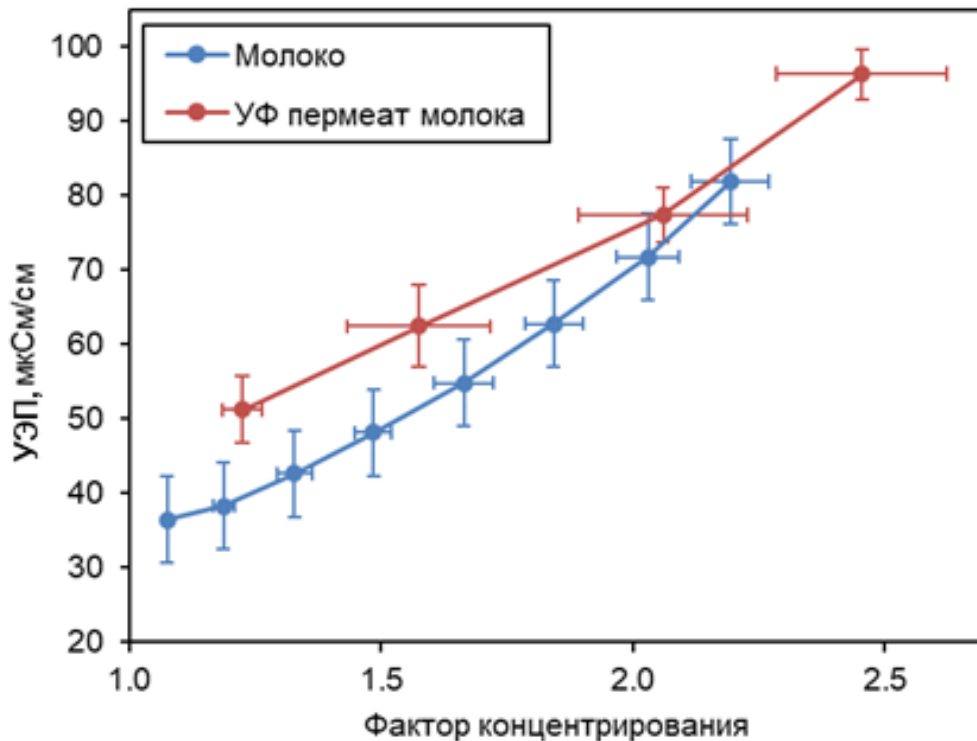


Рисунок 3.7 – Удельная электропроводность ОО пермеата, полученного при ОО концентрировании молока и УФ пермеата молока [60]

Рассмотренные характеристики ОО пермеата, полученного из разного сырья при различных условиях фильтрации, существенно не различались и находились в сопоставимых диапазонах значений. Это позволяет организовывать технологический процесс, не учитывая степень износа НФ мембран, если обеспечен контроль концентрации СВ в ОО ретентате. Такой контроль возможен средствами лабораторного экспресс-анализа либо при помощи промышленных рефрактометрических датчиков в потоке [144, 145].

Для получения более детализированной оценки в ходе приемочных испытаний технологического процесса получения воды из продуктов мембранной обработки молочного сырья были отобраны образцы промышленного ОО пермеата и направлены в специализированную лабораторию МУП «ВОДОКАНАЛ» (Приложение И).

### **3.3 Исследование осадкообразования в ретентате при обратноосмотической переработке НФ пермеата молочного сырья**

Склонность к осадкообразованию – важная технологическая особенность жидкого перерабатываемого сырья, полуфабрикатов и продукции. От наличия осадка, условий его выпадения и физико-химических свойств зависит организация хранения, транспорта, переработки потока, да и в целом возможность его использования в том или ином производстве [146]. Применительно к мембранному оборудованию, наличие твердой фазы в сырье и продуктах фильтрации создает высокий риск загрязнения мембран, в том числе необратимого, а также механического износа мембранного материала. Производители мембранных элементов устанавливают ограничение на фильтрацию сред со взвешенными частицами, в особенности – для установок обратного осмоса.

В этой связи было проведено исследование осадкообразования в ОО ретентате, образующемся при фильтрации НФ пермеата молочного сырья. Будучи, по сути, солевым раствором с концентрацией порядка 1–3 %, ОО ретентат может проявлять склонность к выпадению осадка при низких температурах, которые обычно используются для фильтрации в молочной промышленности. Соли основных ионов, присутствующих в НФ пермеате –  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H_xPO_4^{(3-x)-}$  в основном демонстрируют прямую зависимость растворимости от температуры (рисунок 3.8).

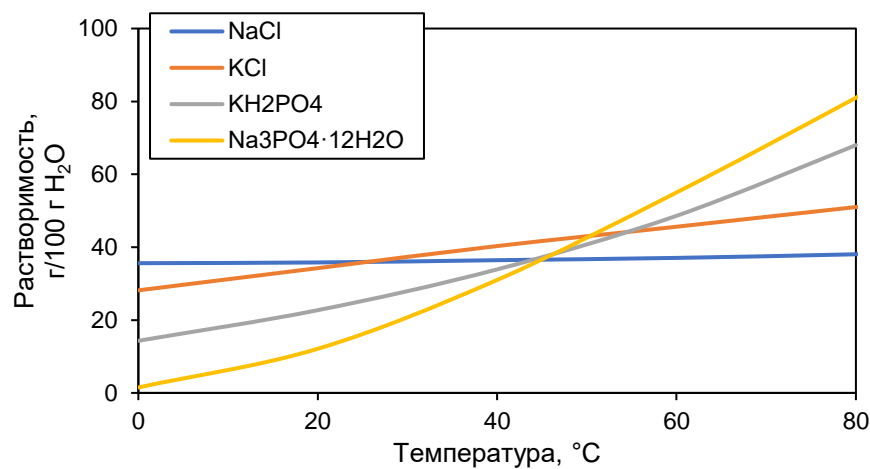


Рисунок 3.8 – Растворимость в воде некоторых солей, образованных минералами молока

Соли жесткости, которые в малом количестве содержатся в сырье, отличаются ретроградной растворимостью, но, как правило, труднорастворимы и способны образовывать осадок при сравнительно небольших концентрациях.

В исследовании НФ пермеат концентрировали методом обратного осмоса при давлении 4 МПа и температуре  $17 \pm 1$  °C вплоть до содержания СВ 5,8 %. По мере концентрирования отбирали образцы ОО ретентата в центрифужные пробирки. Образцы оставляли на ночь при температуре  $4 \pm 2$  °C, после чего центрифугировали ( $8750 \times g$ , 5 мин, 4 °C) и наблюдали содержание осадка (рисунок 3.9).

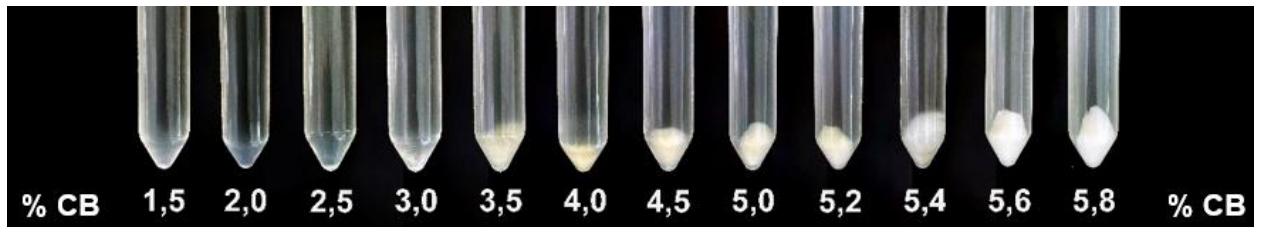


Рисунок 3.9 – Осадок в ОО ретентате после центрифугирования (содержание в ретентате СВ по рефрактометру 1,5–5,8 %)

Согласно полученным результатам, уже при концентрировании НФ пермеата до 3,0–3,5 % СВ возможно образование осадка в ретентате. Максимальное осаждение наблюдалось при СВ ретентата 5,4–5,8 %.

Анализ минерального профиля фугата и осадка (таблица 3.8) показал, что осаждение происходит практически неселективно, и соотношения минералов в твердой и жидкой фазах ОО ретентата схожи.

Тем не менее, в зольном остатке осадка был обнаружен кальций, а также и в среднем больше фосфора, чем в зольном остатке фугата, что может свидетельствовать в пользу полного перехода кальция в осадок в виде труднорастворимых солей.

Минеральный состав фугата, приведенный в таблице 3.8, можно считать составом насыщенного раствора для данных условий.

Таблица 3.8 – Минеральный профиль осадка и фугата после центрифугирования ОО ретентата

Элемент	Содержание в осадке, г/100 г в зольном остатке	Содержание в фугате, г/100 г в зольном остатке	Содержание в фугате, г/кг в образце
Na	10,6 ± 4,7	13,4 ± 5,0	5,1 ± 2,2
Mg	0,1 ± 0,2	Не обнаружен	Не обнаружен
P	6,9 ± 3,7	3,9 ± 0,7	1,5 ± 0,4
Cl	21,2 ± 3,7	28,1 ± 5,6	10,4 ± 1,4
K	25,5 ± 3,1	26,8 ± 5,1	10,0 ± 1,2
Ca	5,9 (0–10,8)	Не обнаружен	Не обнаружен

Отсутствие осадка в образцах ретентата с содержанием СВ менее 3 г/100 г после выдерживания при низкой температуре говорит о возможности безопасного использования такой степени концентрирования НФ пермеата в длительной

фильтрации при низких температурах без риска загрязнения или повреждения мембран. Состав осадка, в свою очередь, позволяет заключить об обратимости загрязнения, которое он потенциально может вызывать, поскольку его основные компоненты хорошо растворимы в воде или кислотных моющих растворах.

### **3.4 Исследование коррозионных процессов металла в процессе хранения ОО пермеата**

Коррозионная активность ОО пермеатов хорошо известна в сфере водоподготовки и опреснения морской воды [142]. Основные факторы, обуславливающие коррозионность воды – это кислый рН, присутствие хлорида, сульфата, низкое содержание гидрокарбоната. Помимо свойств воды в системе, важное значение имеет коррозионная стойкость стали, с которой вода контактирует при ее производстве, транспорте и хранении. Так, чугуны, из которых изготавливают трубы магистральных водопроводов для холодной питьевой воды, подвержены коррозии от контакта с опресненной ОО водой [147, 148].

Кислотная реакция среды в ОО пермеате, полученном из НФ пермеата молочного сырья, присутствие хлорид-ионов делают его потенциально коррозионной средой. Было изучено влияние ОО пермеата на сталь AISI 304 (08X18H10), наиболее распространенную в пищевой промышленности и используемую повсеместно в технологическом, емкостном оборудовании и трубопроводах.

ОО пермеаты были получены при обратноосмотической переработке НФ пермеата при рабочем давлении 4 МПа и содержании СВ в ретентате 3 %, выбранных на основании ранее выполненных исследований и применимых в качестве репрезентативных для условий промышленной работы оборудования.

Чтобы оценить коррозионность ОО пермеата, был проведен тест по рекомендациям стандартов ASTM G31-21 и ASTM G1-90(1999)e1, регламентирующих лабораторное измерение коррозионной стойкости металлов. Три пластины из стали AISI 304 размером 40×40×2 мм выдерживали в ОО пермеате в течение 30 дней при комнатной температуре. Чтобы минимизировать вероятность развития щелевой коррозии, пластины были установлены на специальном держателе (рисунок 3.10). Пластины перед проведением эксперимента были обезжирены этиловым спиртом, высушены в эксикаторе и взвешены с точностью до 0,1 мг.

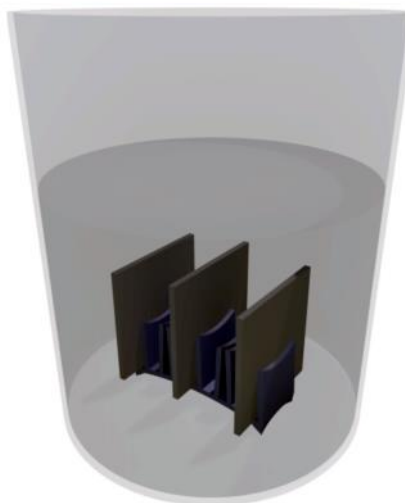


Рисунок 3.10 – Тест на коррозионную активность ОО пермеата

Использовали ОО пермеат, полученный при давлении 4 МПа и  $17 \pm 1$  °С. Отбор ОО пермеата осуществляли при содержании СВ в ретентате 1,0 г/100 г. Эти условия соответствовали наименьшему рН ОО пермеата в ранее проделанных исследованиях. ОО пермеат со временем менял реакцию среды на нейтральную, поэтому, чтобы воспроизвести условия контакта металла с недавно полученным пермеатом, последний заморозили порциями, а по ходу эксперимента каждые 2–3 суток размораживали и заменяли в емкости с пластинами. Колебания рН между заменами ОО пермеата отражены на рисунке 3.11.

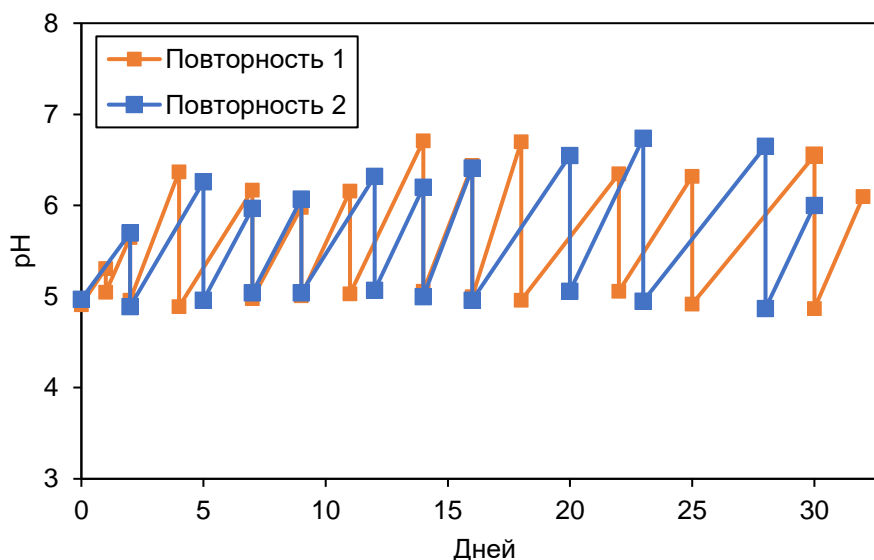


Рисунок 3.11 – pH в емкости со стальными пластинами

По окончании 30 суток стальные пластины удалили из ОО пермеата, высушили в эксикаторе и взвесили. Затем пластины зачистили щеткой с нейлоновой щетиной, обезжирили этиловым спиртом, высушили в эксикаторе и взвесили повторно. Наконец, пластины выдержали в горячем 50%-ном растворе азотной кислоты, промыли водой и высушили в эксикаторе, после чего снова взвесили. Изменение массы пластин после выдерживания в ОО пермеате и описанной обработки приводится в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Изменение массы стальных пластин

Образец	Отклонение от начальной массы, %		
	Конечное	После мех. зачистки	После обработки в HNO <sub>3</sub>
Пластина 1	0,004	0,002	0,001
Пластина 2	0,003	0,002	0,002
Пластина 3	0,000	0,000	0,000
Пластина 4	0,002	0,001	0,001
Пластина 5	0,000	0,000	0,000
Пластина 6	0,000	0,000	-0,001
Среднее	0,002	0,001	0,001

Потеря массы более, чем на 0,001 % от начальной не была выявлена ни в одном образце. Средние изменения массы составили 0,002, 0,001 и 0,001 % после эксперимента, механической зачистки и травления кислотой соответственно. Кроме того, не обнаружено визуальных следов коррозии на пластинах (рисунок 3.12).

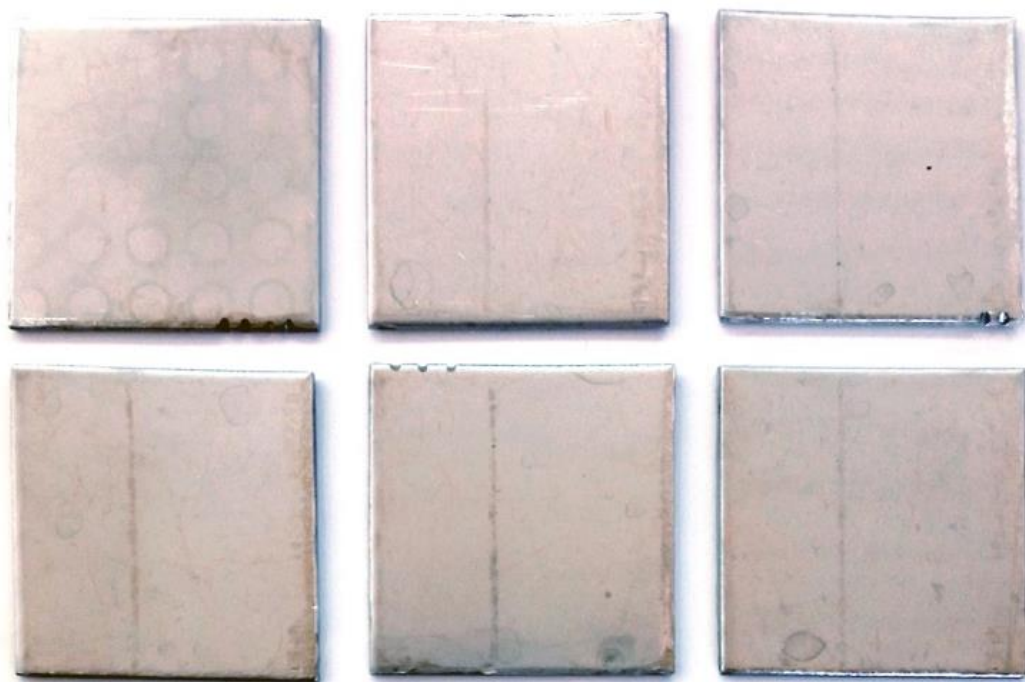


Рисунок 3.12 – Фото стальных пластин после выдерживания в ОО пермеате

На основании полученных данных можно заключить, что ОО вода, полученная из НФ пермеата молочного сырья, не в состоянии вызвать коррозию поверхностей оборудования, выполненного из стали AISI 304.

### **3.5 Исследование микробиологических показателей НФ пермеата, очищенного методом ОО, при моделировании условий производственного хранения**

Остаточное содержание органических веществ в ОО пермеате «молочного» происхождения – фактор, который не только снижает его чистоту, но и создает риск развития микрофлоры. Потенциальный рост микрофлоры не означает, что использование ОО пермеата недопустимо; однако ограничивает область его применения или создает дополнительные требования к условиям его хранения и мойки вовлеченного оборудования [149].

В опытных выработках была исследована динамика КМАФАнМ, БГКП и количества дрожжей и плесеней в ОО пермеате, полученном на пилотной установке при давлении 4 МПа и температуре  $17 \pm 2$  °С, содержание СВ в ретентате 3,0 г/100 г, что соответствовало ФК  $6,8 \pm 1,4$ .

Полученный ОО пермеат использовался для моделирования условий хранения в промышленном емкостном оборудовании. Для этого по достижении СВ ретентата 3,0 г/100 г примерно 80 мл пермеата собирали из коллектора через обработанную спиртом ПВХ трубку в стерильные контейнеры. Одну из порций немедленно использовали для посева на КМАФАнМ, содержание БГКП, дрожжей и плесеней. Остальные контейнеры хранили при температуре 25 °С и 4 °С; при 25 °С микробиологические анализы проводили через 24 и 72 ч, а при 4 °С – только через 72 ч. Схема отбора проб и анализа приводится на рисунке 3.13. Кратность разведений пермеата представлена в таблице 3.10.

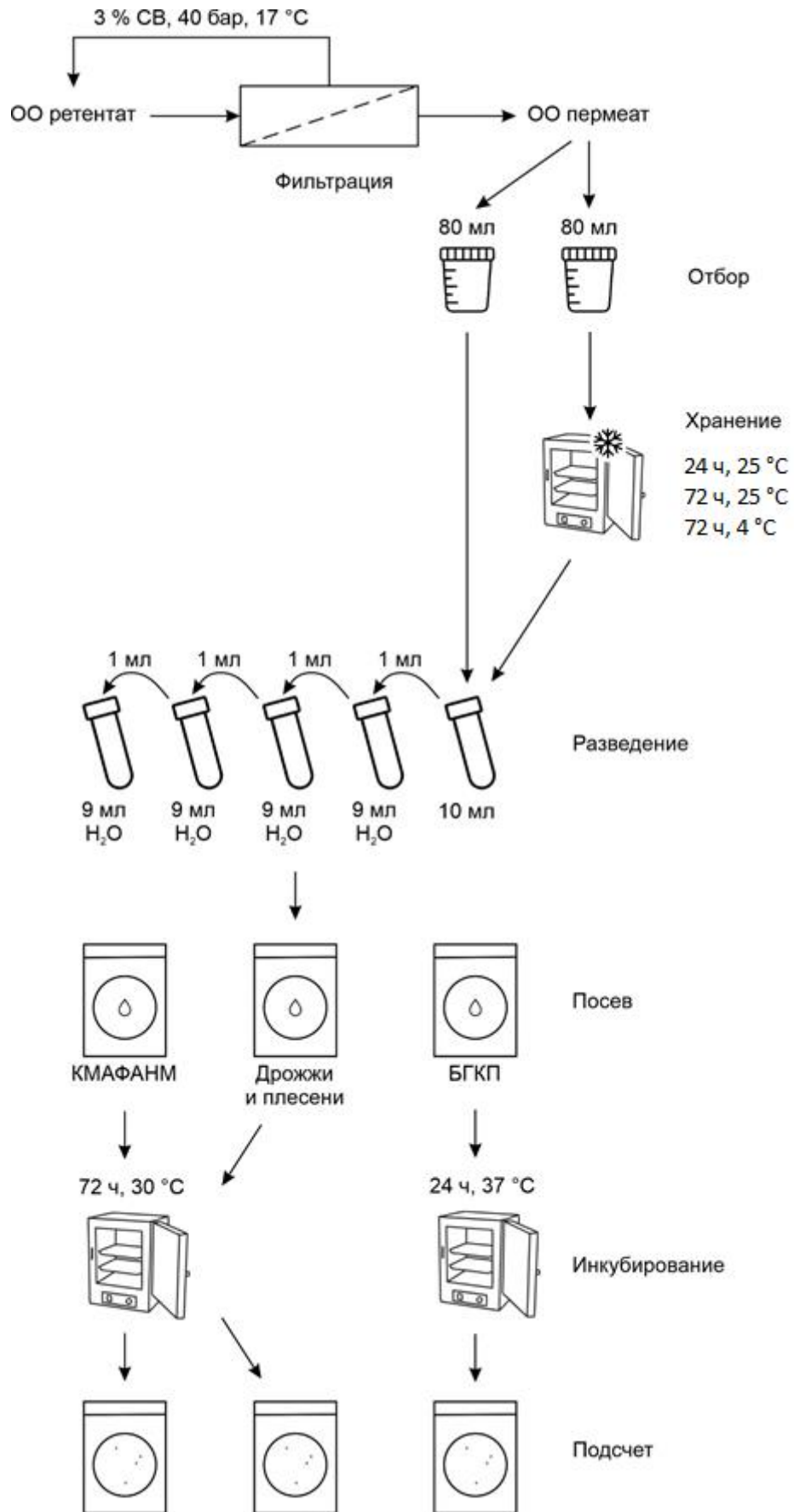


Рисунок 3.13 – Схема микробиологического исследования OO пермеата

Таблица 3.10 – Кратность разведений при посевах ОО пермеата

Показатели	Разведение		
	$10^2$	$10^3$	$10^4$
КМАФАнМ	$10^2$	$10^3$	$10^4$
Дрожжи и плесени	$10^0$	$10^1$	
БГКП	$10^0$	$10^1$	

Результаты посевов ОО пермеатов, хранившихся с охлаждением и без охлаждения, представлены в таблицах 3.11–3.13.

Таблица 3.11 – КМАФАнМ в ОО пермеате

Время инкубирования, ч	Прирост КМАФАнМ, lg(КОЕ/мл)	
	25 °С	4 °С
24	0,04	Н/Д
72	2,06	Не обнаружено в 0,01 мл

Таблица 3.12 – Содержание БГКП в ОО пермеате

Время инкубирования, ч	БГКП, наличие или отсутствие в объеме, 1 повт./2 повт.		
	25 °С		4 °С
	1,0 мл	0,1 мл	1,0 мл
0	+/-	-/-	-/-
24	-/-	-/-	Н/Д
72	+/+	+/+	-/-

Таблица 3.13 – Количество дрожжевых и плесневых грибов в ОО пермеате

Время инкубирования, ч	Дрожжи, КОЕ/мл, 1 повт./2 повт.		Плесени, КОЕ/мл, 1 повт./2 повт.	
	25 °С	4 °С	25 °С	4 °С
	0	4/0	Не обнаружено в 1 мл	Не обнаружено в 1 мл
24	0/35	Н/Д	Не обнаружено в 1 мл	Н/Д
72	256/770	Не обнаружено в 1 мл	Не обнаружено в 1 мл	Не обнаружено в 1 мл

В охлажденных ОО пермеатах КМАФАнМ составляла менее 100 КОЕ/мл как непосредственно после отбора, так и после 72 ч хранения, роста микроорганизмов не выявлено, БГКП и микроскопические грибы отсутствовали. При комнатной

температуре микробиологические показатели ОО пермеата оставались стабильными не более 24 ч. После 72 ч хранения отмечен прирост КМАФАнМ – 2,06 lg(КОЕ/мл) по сравнению с 24 ч хранения – 0,04 lg(КОЕ/мл).

На основании проведенных исследований можно заключить, что охлаждение обратноосмотической воды «молочного» происхождения до 4 °С позволяет сохранять ее микробиологическую стабильность в течение 3 суток, не вызывая существенного увеличения количества микроорганизмов.

Помимо обсемененности самой воды, важное значение имеет микробиологическая чистота емкости, в которой она резервируется. Существует риск формирования на емкостном оборудовании биопленки, не поддающейся удалению при мойке по стандартным протоколам. Эта биопленка в дальнейшем становится источником систематического загрязнения воды [150–152].

Образование биопленки при хранении ОО пермеата в промышленном емкостном оборудовании исследовали при помощи простой модели. Герметично закрывающиеся теплоизолированные емкости из нержавеющей стали (SUS304) с полированной внутренней поверхностью объемом 1 л простерилизовали и заполнили на 2/3 охлажденными до температуры 4 °С ОО пермеатом и ОО водой, полученной из сетевой воды на промышленной фильтрационной установке. Емкости закрывали и хранили при температуре 4 °С в течение 7 суток. Ежедневно содержимое емкостей сливали и заменяли свежей порцией, заранее охлажденной до температуры хранения. Такая процедура должна воспроизводить эксплуатацию промышленной емкости без мойки, во время которой она периодически опорожняется и наполняется свежеполученным ОО пермеатом. По окончании 7-суточного периода были взяты смывы с внутренней поверхности емкостей для определения микробиологических показателей [153].

Результаты анализа смывов с поверхности емкостей, полученных после модельного резервирования ОО пермеата с охлаждением, представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Микробиологическая обсемененность поверхности емкостей из нержавеющей стали после резервирования ОО пермеата и ОО воды после 7 суток, lg(КОЕ/мл)

Показатель	ОО вода	ОО пермеат	Смывы с поверхности емкости после 7-суточного хранения	
			ОО вода	ОО пермеат
КМАФАнМ	3,16	Не обнаружено в 0,01 мл	2,48	2,85
БГКП	1,28	Не обнаружено в 1 мл	0,00	Не обнаружено в 1 мл
Дрожжи	1,50	0,60	1,49	2,70
Плесени	1,02	Не обнаружено в 1 мл	0,78	0,48

Несмотря на практически полное отсутствие в обратноосмотическом пермеате мезофильных микроорганизмов, плесеней и низкое содержание дрожжей после 7 суток хранения, в смывах были выявлены все исследованные группы микроорганизмов.

Таким образом, мойку емкостного оборудования, используемого для хранения обратноосмотического пермеата, следует проводить не реже одного раза в 3–7 суток при условии соблюдения температурного режима и ежедневного обновления содержимого.

Полученные результаты подтвердили возможность безопасного использования ОО пермеата, полученного из НФ пермеата на молочном производстве. Установлено, что пермеат сохраняет микробиологическую стабильность до 1 суток при комнатной температуре (25 °С) и до 3 суток при охлаждении (4 °С). Подтверждена необходимость регулярной мойки оборудования с интервалом не более 3–7 суток при условии соблюдения низкотемпературного режима хранения и ежедневной замены ОО пермеата.

## Глава 4. Практическая реализация результатов исследования

### 4.1 Практическое использование ОО пермеата, полученного при переработке НФ пермеата

Результаты, представленные в главе 3 настоящей работы, показали, что пермеат, получаемый после обработки НФ пермеата методом ОО, характеризуется низкой УЭП, минимальным содержанием СВ и микробиологической стабильностью при охлажденном хранении. Благодаря этому ОО пермеат может быть использован в технологических процессах молочного производства.

Наиболее перспективными направлениями его применения являются:

- ополаскивание технологического оборудования, включая мембранные установки, емкости и трубопроводы;
- восстановление сухих ингредиентов;
- разбавление сырья при проведении диафильтрации в производстве белковых концентратов.

Следует отметить, что при мойке технологического оборудования ОО пермеат может применяться на всех этапах, за исключением финальной стадии промывки, где требуются более строгие показатели качества воды.

Таким образом, использование обратного осмоса для переработки НФ пермеата является примером рационального водопользования. Эта технология может способствовать улучшению экологических показателей и повышению экономической эффективности молочного производства.

## 4.2 Практическое использование ОО ретентата

В процессе переработки НФ пермеата ОО, помимо очищенной воды (пермеата), образуется ОО ретентат, который зачастую рассматривается как конечный поток, подлежащий сливу в канализацию. В главе 3 настоящей работы были изучены особенности минерального состава ОО ретентата, что позволило использовать его как функциональный ингредиент в пищевых продуктах.

Ранее, в главе 1, было выдвинуто предположение о возможности использования ОО ретентата. Минеральный состав ОО ретентата делает его перспективным заменителем поваренной соли, обладающим профилактическим потенциалом в отношении сердечно-сосудистых заболеваний.

Наиболее целесообразным направлением применения ОО ретентата является производство соленых кисломолочных напитков популярных в разных регионах мира. Наиболее подходящим объектом для использования этого ингредиента является айран, в традиционной рецептуре которого предусмотрено добавление соли и воды.

### 4.2.1 Исследование коммерческих образцов айрана

Для получения сведений о составе представленных на современном российском рынке айранов были отобраны и проанализированы образцы айрана в крупных сетях розничной торговли (таблица 4.1). В том числе проанализированы три образца, отобранных из разных партий айрана производства АО «Молочный комбинат «Ставропольский». Значения массовой доли белков, жиров и углеводов

приведены в таблице по данным, указанным на потребительской упаковке. Содержание СВ и золы измеряли в образцах непосредственно.

Таблица 4.1 – Макронутриентный состав коммерческих образцов айрана, г/100 г

Образец	СВ	Белки	Жиры	Углеводы	Зола
1	2,60 ± 0,06	1,4	1,7	1	1,03 ± 0,04
2	4,08 ± 0,06	1,4	0,5	1,8	1,15 ± 0,04
3	3,37 ± 0,07	1,4	0,1	2,4	0,96 ± 0,00
4	4,92 ± 0,04	1,7	1,8	2,5	0,99 ± 0,01
5	6,07 ± 0,01	1,4	1	4	0,93 ± 0,02
6	3,08 ± 0,01	1,3	0,5	1,4	1,23 ± 0,02
7	3,17 ± 0,03	2	0,1	2	0,71 ± 0,03
МКС (05.04.24)	7,42 ± 0,02	1,4	2	2,5	0,99 ± 0,00
МКС (15.04.24)	7,88 ± 0,02	1,4	2	2,5	1,05 ± 0,01
МКС (18.04.24)	7,62 ± 0,02	1,4	2	2,5	1,07 ± 0,01

Анализ выявил существенный разброс по заявленному содержанию макронутриентов в выборке коммерческих продуктов: 1,3–2 г/100 г белка, 0,5–2 г/100 г жира, 1–2,5 г/100 г углеводов. Продукт № 6 по содержанию белка не отвечал требованиям ГОСТ 31702-2013 [94] (изготовлен по ТУ, зарегистрированным организацией). Измеренное содержание СВ и золы также варьировало в широких пределах ввиду того, что добавление воды и соли согласно ГОСТ 31702-2013 является опциональным. От 2,6 до 7,9 г/100 г СВ обнаружено в продуктах, в то время как зола составляла от 0,7 до 1,2 г/100 г. Принимая во внимание типичные физико-химические показатели молока, можно заключить, что все изученные образцы произведены с добавлением как соли, так и воды.

Минеральный профиль продуктов представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Минеральный профиль образцов айрана, мг/кг

Образец	Na, мг/кг	Mg, мг/кг	PO <sub>4</sub> , мг/кг	Cl, мг/кг	K, мг/кг	Ca, мг/кг
1	2412 ± 99	128 ± 12	1579 ± 69	3746 ± 134	342 ± 16	886 ± 87
2	3026 ± 49	85 ± 4	1098 ± 91	4775 ± 146	481 ± 12	536 ± 54
3	2108 ± 42	106 ± 3	1675 ± 38	3506 ± 165	510 ± 25	809 ± 4
4	2088 ± 95	95 ± 1	1692 ± 56	3699 ± 128	568 ± 10	956 ± 46
5	1730 ± 21	73 ± 6	1793 ± 44	3355 ± 147	768 ± 16	955 ± 41
6	2908 ± 1	134 ± 11	2217 ± 63	4432 ± 107	520 ± 17	1057 ± 36
7	1507 ± 46	69 ± 3	1184 ± 18	2684 ± 18	498 ± 56	564 ± 45
МКС (05.04.24)	2089 ± 73	75 ± 2	1844 ± 34	3443 ± 41	799 ± 8	853 ± 34
МКС (15.04.24)	2119 ± 13	94 ± 3	2422 ± 106	3227 ± 119	681 ± 8	1077 ± 52
МКС (18.04.24)	2127 ± 98	108 ± 14	2821 ± 408	2554 ± 522	586 ± 74	1244 ± 175

Содержание минералов позволяет оценить дозировку внесения соли в продукт. Во всех изученных образцах Na и Cl составляли не менее половины минеральной фракции айрана по массе, а в образце 2 – более 70 % (рисунок 4.1). Такая высокая доля этих элементов нетипична для молочного сырья [154] и, несомненно, является результатом добавления поваренной соли.

Массовое и молярное соотношение K:Na в айранах составляло в среднем 0,27 и 0,18 соответственно (рисунок 4.2) – существенно ниже, чем значение 1,75 (1,04), выведенное из рекомендованного ВОЗ потребления этих элементов [155] – не менее 3510 мг K и не более 2000 мг Na ежедневно.

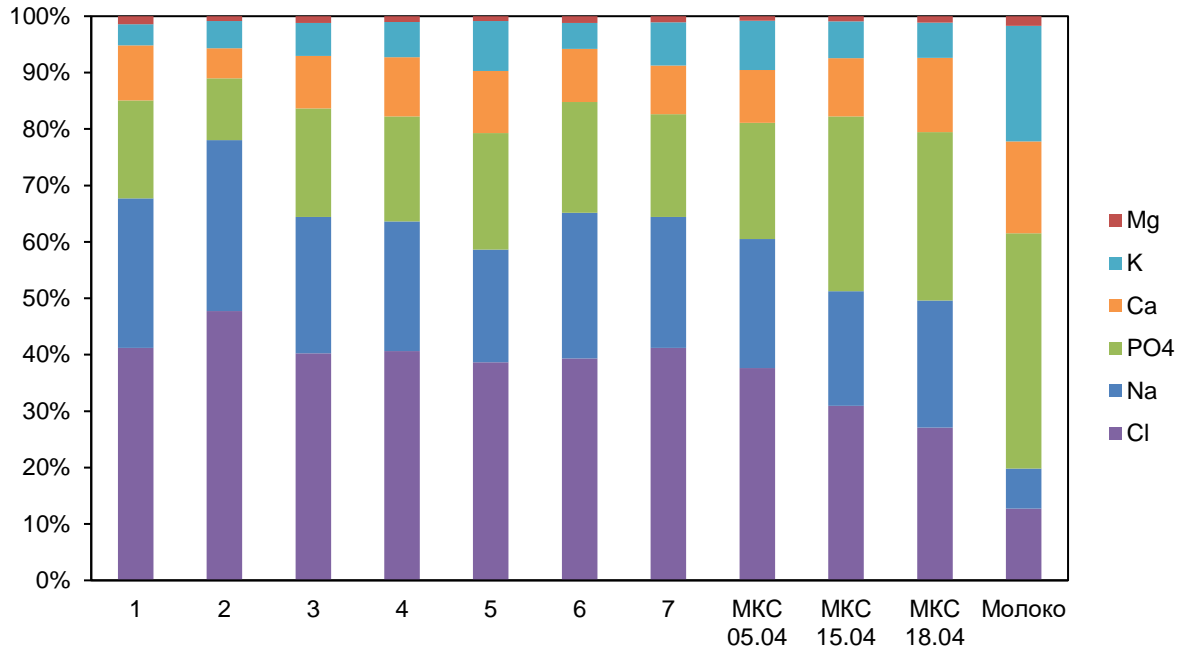


Рисунок 4.1 – Относительное содержание минеральных компонентов в коммерческих айранах. Данные для молока по [154]

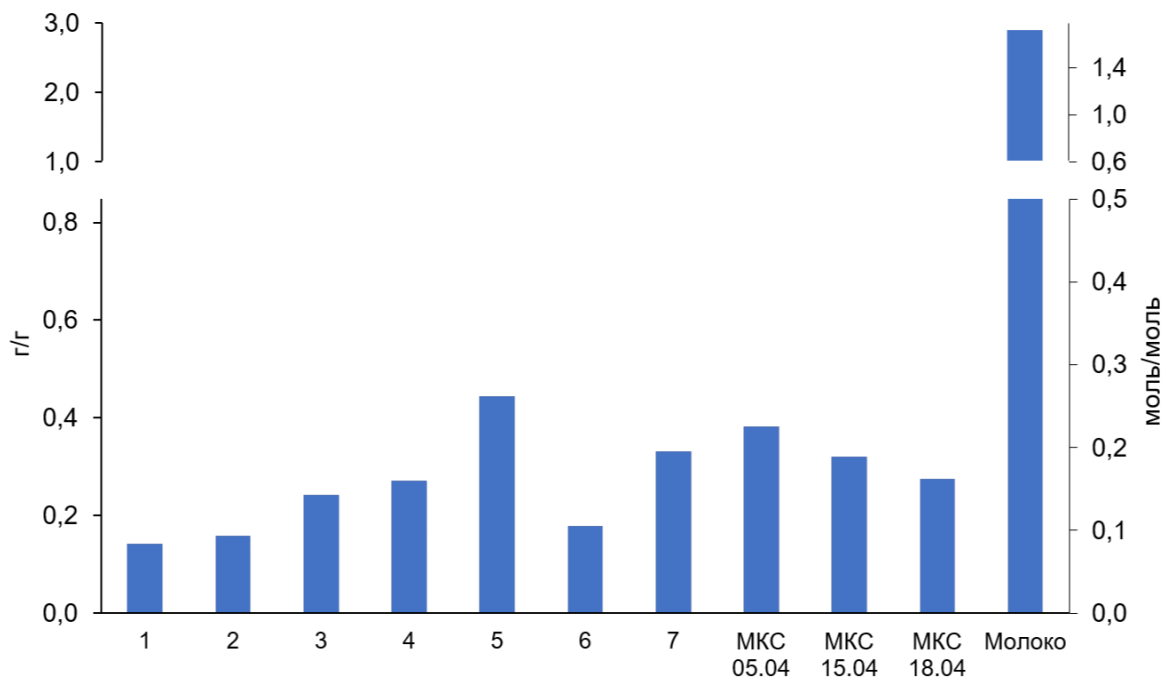


Рисунок 4.2 – Массовое и молярное соотношение К:Na P в айранах и молоке с типичным минеральным профилем

На основании анализа минеральной фракции айранов можно заключить, что наиболее распространенным на рынке является вариант айрана, произведенного с

разбавлением водой и добавлением поваренной соли в той или иной дозировке. Этот вариант технологии принят за основу при разработке технологии, адаптированной к использованию ОО ретентата в рецептуре напитка.

#### **4.2.2 Подбор рецептуры и органолептические исследования айрана с обратнoосмотическим ретентатом**

За основу для разработки рецептур айрана с заменой поваренной соли на ОО ретентат были использованы данные о продукте, представленные в главе 3, а также рецептура, используемая в производстве напитка АО «Молочный комбинат «Ставропольский».

Для проведения последующих экспериментальных модификаций была приготовлена модельная основа айрана без добавления воды. В качестве сырья использовали молоко с массовой долей жира (м.д.ж.) 2,5 %, которое сквашивали с применением сухой закваски MicroMilk KF 85/1 (производитель microMILK S.r.l.), содержащей культуры *S. thermophilus*, *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus* и *Debaryomyces hansenii*. Полученная сквашенная основа служила модельной основой, обеспечивающей стабильный и воспроизводимый исходный состав.

Применение данной модельной системы позволило исключить влияние варьирующихся параметров сквашивания, а также обеспечить возможность последовательного изменения исключительно степени замещения поваренной соли ОО ретентатом в рецептуре напитка. Модель айрана, соответствующая традиционной (базовой) технологии, была сформирована в соответствии с рецептурой, приведенной в таблице 4.3. Значения содержания минеральных компонентов и цитрата в сквашенной основе и сливках задавались на основании данных литературы [156, 157].

Таблица 4.3 – Модельная рецептура и нутриентный состав айрана по традиционной технологии

	Сквашенная основа	Сливки	Соль	Вода	Продукт
СВ, г/100 г	10,27	39,09	100,00	0	6,79
Жир, г/100 г	2,50	33	0	0	2,10
Белок, г/100 г	3	2,20	0	0	1,60
Лактоза, г/100 г	4	3,20	0	0	2,14
Цитрат, мг/кг	1200	1400	0	0	653
Калий, мг/кг	1400	1200	0	0	751
Натрий, мг/кг	350	280	393000	0	2306
Кальций, мг/кг	1200	1000	0	0	643
Магний, мг/кг	120	100	0	0	64
Фосфат, мг/кг	2750	2400	0	0	1476
Хлорид, мг/кг	700	550	607000	0	3646
Минералов, мг/кг	6520	5530	1000000	0	8887
Доля компонента в продукте, г/100 г	51,55	2,45	0,54	45,46	100
К:Na, г/г					0,33

Предварительные эксперименты показали, что ОО ретенат по солености уступает раствору поваренной соли с эквивалентной минерализацией. Поэтому для органолептических тестов было решено использовать рецептуры, в которых поваренная соль заменена на эквивалентное или большее количество молочных солей (замещение на 100 %, 115 % и 130 % относительно содержания соли в исходном рецепте, таблицы 4.4–4.6).

Таблица 4.4 – Рецептура и нутриентный состав айрана с 100 %-ным замещением поваренной соли

	Сквашенная основа	Сливки	ООР	Вода	Продукт
СВ, г/100 г	10,27	39,09	3,33	0	7,25
Жир, г/100 г	2,50	33	0	0	2,10
Белок, г/100 г	3	2,20	0	0	1,60
Лактоза, г/100 г	4	3,20	1,50	0	2,58
Цитрат, мг/кг	1200	1400	735	0	874
Калий, мг/кг	1400	1200	5612	0	2440
Натрий, мг/кг	350	280	2725	0	1008
Кальций, мг/кг	1200	1000	161	0	692
Магний, мг/кг	120	100	54	0	81
Фосфат, мг/кг	2750	2400	3443	0	2513
Хлорид, мг/кг	700	550	5917	0	2155

Продолжение таблицы 4.4

Минералов, мг/кг	6520	5530	17930	0	8888
Доля компонента в продукте, г/100 г	51,55	2,45	30,1	15,9	100
К:Na, г/г					2,42

Таблица 4.5 – Рецептура и нутриентный состав айрана с 115 %-ным замещением поваренной соли

	Сквашенная основа	Сливки	ООР	Вода	Продукт
СВ, г/100 г	10,27	39,09	3,33	0	7,54
Жир, г/100 г	2,50	33	0	0	2,10
Белок, г/100 г	3	2,20	0	0	1,60
Лактоза, г/100 г	4	3,20	1,50	0	2,71
Цитрат, мг/кг	1200	1400	735	0	937
Калий, мг/кг	1400	1200	5612	0	2917
Натрий, мг/кг	350	280	2725	0	1239
Кальций, мг/кг	1200	1000	161	0	705
Магний, мг/кг	120	100	54	0	85
Фосфат, мг/кг	2750	2400	3443	0	2805
Хлорид, мг/кг	700	550	5917	0	2658
Минералов, мг/кг	6520	5530	17930	0	10411
Доля компонента в продукте, г/100 г	51,55	2,45	38,60	7,40	100
К:Na, г/г					2,35

Таблица 4.6 – Рецептура и нутриентный состав айрана с 130 %-ным замещением поваренной соли

	Сквашенная основа	Сливки	ООР	Вода	Продукт
СВ, г/100 г	10,27	39,09	3,33	0	7,78
Жир, г/100 г	2,50	33	0	0	2,10
Белок, г/100 г	3	2,20	0	0	1,60
Лактоза, г/100 г	4	3,20	1,50	0	2,81
Цитрат, мг/кг	1200	1400	735	0	991
Калий, мг/кг	1400	1200	5612	0	3333
Натрий, мг/кг	350	280	2725	0	1441
Кальций, мг/кг	1200	1000	161	0	717
Магний, мг/кг	120	100	54	0	89
Фосфат, мг/кг	2750	2400	3443	0	3060
Хлорид, мг/кг	700	550	5917	0	3096
Минералов, мг/кг	6520	5530	17930	0	11736
Доля компонента в продукте, г/100 г	51,55	2,45	46	0	100
К:Na, г/г					2,31

Состав ОО ретентата, подходящий для составления модельных продуктов, был получен на основе накопленных данных о составе НФ пермеатов и их ОО ретентатов (37 образцов с солесодержанием от 0,7 до 13,7 г/кг). Для этого было определено среднее соотношение компонентов ОО ретентатов (лактоза, минералы). Затем была получена зависимость солесодержания от УЭП в ОО ретентатах, которая сделала возможным экспресс-определение требуемой степени концентрирования НФ пермеата. Зависимость хорошо подчинялась линейному закону (рисунок 4.3,  $R^2 = 0,9716$ ,  $a = 536,1$ ,  $b = -457,8$ ).

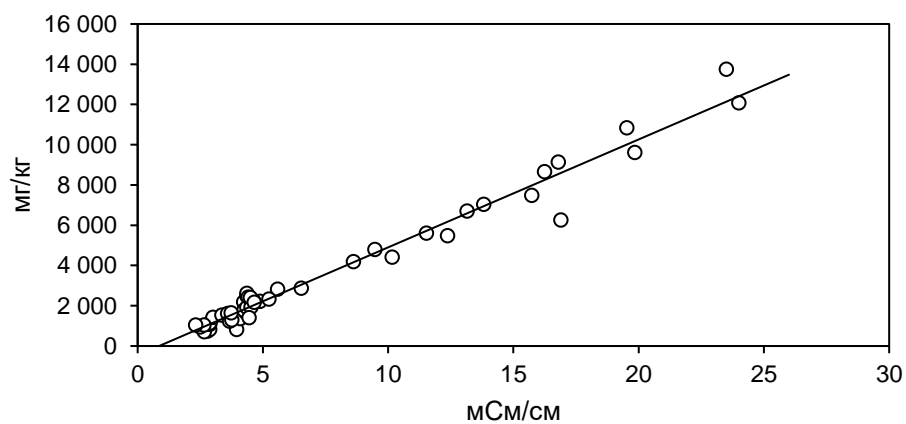


Рисунок 4.3 – Зависимость содержания минералов в обратноосмотическом ретентате от его УЭП

Продукты, полученные по рецептурам (таблицы 4.3–4.6) подвергли органолептическому анализу с ранжированием. Панели из 8 экспертов были предложены зашифрованные рандомизированные образцы для дегустации и даны три задания: расположить образцы по увеличению солёности; выбрать наиболее привлекательный образец; отметить образцы, в которых обнаружены горький, металлический, химический или минеральный привкусы. Бланк опроса для первого органолептического теста представлен в приложении К (тест 1). Привкусы выбраны как наиболее часто открываемые при дегустации солезаменителей на основе КС1 [158]. В первом задании вычисляли сумму рангов образца (дегустатор присваивал ранг 1 наименее солёному, 4 – наиболее солёному). Во втором задании образцу присваивали 1 балл за каждый голос дегустатора в его пользу. В третьем

задании учитывалось количество дегустаторов, обнаруживших данный привкус в продукте.

Ранговые суммы, набранные образцами в первом задании, представлены на рисунке 4.4. Тест по Фридману для модели полного блока подтвердил гипотезу о равенстве ранговых сумм для исследованных образцов ( $F_{\text{test}} = 5,25$ ,  $F_{0,05} = 7,65$ ,  $F_{\text{test}} < F_{0,05}$ ). Сделан вывод об отсутствии значимых различий между образцами. Однако ввиду того, что ранговая сумма контрольного образца оказалась наибольшей, а замещение поваренной соли ОО ретентатом более, чем на 130 %, технически затруднительно из-за ограничений по концентрации солей в ОО ретентате, принято решение о проведении тестов с частичной заменой соли.

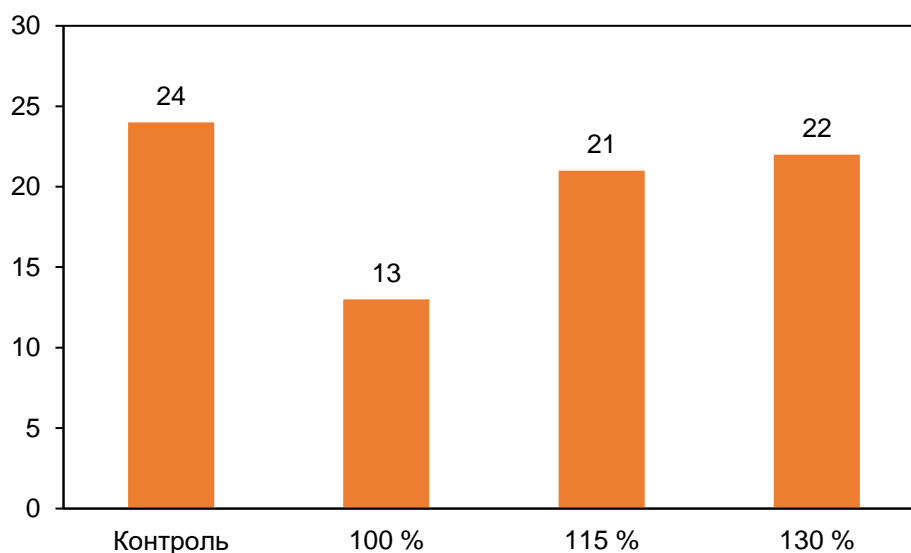


Рисунок 4.4 – Ранговые суммы продуктов с 100%-, 115%- и 130%-ным замещением поваренной соли

Во втором задании образцы получили количество баллов, отмеченное в таблице 4.7. Лидером по предпочтительности оказалась традиционная рецептура айрана (контрольный образец).

Таблица 4.7 – Выбор самого привлекательного образца

Образец	Контроль	100 %	115 %	130 %
Кол-во баллов	7	2	1	1

Оценки экспертов в третьем задании сведены в таблицу 4.8. Посторонние привкусы реже всего наблюдали в контрольном образце, при этом образец ни разу не был охарактеризован как отличающийся горьким, металлическим или химическим вкусом. Сделан вывод о неудовлетворительных органолептических показателях опытных образцов.

Таблица 4.8 – Посторонние привкусы в модельных продуктах

	Контроль	100 %	115 %	130 %
Горький	0	1	0	2
Металлический	0	1	2	2
Химический	0	1	3	0
Минеральный	4	2	2	4
Всего	4	5	7	8

С учетом результатов первого органолептического теста был спланирован тест, в котором контрольная рецептура айрана сравнивалась с продуктами, в которых поваренная соль полностью или частично была заменена на ОО ретентат (50%- и 75%-ная замена).

Рецептуры модельных продуктов для второго приведены в таблицах 4.3, 4.4, 4.9 и 4.10.

Таблица 4.9 – Рецептура и нутриентный состав айрана с 50 %-ным замещением поваренной соли

	Сквашенная основа	Сливки	Соль	ООР	Вода	Продукт
СВ, г/100 г	10,27	39,09	100	3,33	0	7,06
Жир, г/100 г	2,50	33	0	0	0	2,10
Белок, г/100 г	3	2,2	0	0	0	1,60
Лактоза, г/100 г	4	3,2	0	1,5	0	2,37
Цитрат, мг/кг	1200	1400	0	735	0	771
Калий, мг/кг	1400	1200	0	5612	0	1649
Натрий, мг/кг	350	280	393000	2725	0	1684
Кальций, мг/кг	1200	1000	0	161	0	669
Магний, мг/кг	120	100	0	54	0	73
Фосфат, мг/кг	2750	2400	0	3443	0	2027
Хлорид, мг/кг	700	550	607000	5917	0	2960
Минералов, мг/кг	6520	5530	1000000	17930	0	9062

## Продолжение таблицы 4.9

Доля компонента в продукте, г/100 г	51,55	2,45	0,27	16,0	29,73	100
К:Na, г/г						0,98

Таблица 4.10 – Рецептура и нутриентный состав айрана с 75 %-ным замещением поваренной соли

	Сквашенная основа	Сливки	Соль	ООР	Вода	Продукт
СВ, г/100 г	10,27	39,09	100	3,33	0	7,14
Жир, г/100 г	2,5	33	0	0	0	2,10
Белок, г/100 г	3	2,2	0	0	0	1,60
Лактоза, г/100 г	4	3,2	0	1,5	0	2,47
Цитрат, мг/кг	1200	1400	0	735	0	818
Калий, мг/кг	1400	1200	0	5612	0	2014
Натрий, мг/кг	350	280	393000	2725	0	1351
Кальций, мг/кг	1200	1000	0	161	0	679
Магний, мг/кг	120	100	0	54	0	76
Фосфат, мг/кг	2750	2400	0	3443	0	2251
Хлорид, мг/кг	700	550	607000	5917	0	2555
Минералов, мг/кг	6520	5530	1000000	17930	0	8927
Доля компонента в продукте, г/100 г	51,55	2,45	0,14	22,5	23,36	100
К:Na, г/г						1,49

Бланк опроса, использованный во втором органолептическом тесте, представлен в приложении К (тест 2). В целом, результаты теста 2 обрабатывались аналогично полученным в тесте 1.

Ранговые суммы, набранные образцами при ранжировании по солености, представлены на рисунке 4.5. Тест по Фридману для модели полного блока подтвердил гипотезу о равенстве ранговых сумм для исследованных образцов ( $F_{\text{test}} = 1,1$ ,  $F_{0,05} = 7,65$ ,  $F_{\text{test}} < F_{0,05}$ ). Сделан вывод об отсутствии значимых различий между образцами. Различия между образцами оказались более размытыми, чем в первом тесте, что позволяет с большей уверенностью судить о трудноразличимой солености у сравниваемых продуктов. Лидером по предпочтительности оказался айран с 50%-ной заменой поваренной соли на ОО ретентат (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Выбор самого привлекательного образца

Образец	Контроль	50 %	75 %	100 %
Кол-во баллов	3	7	1	1

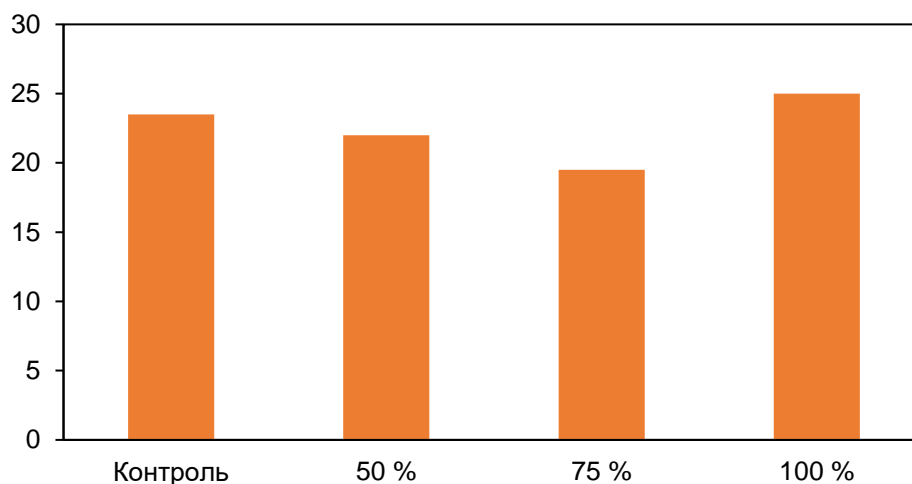


Рисунок 4.5 – Ранговые суммы продуктов с замещением поваренной соли на 50, 75 и 100 %

Посторонние привкусы реже всего наблюдали в контрольном образце и образце с 50%-ной заменой соли на ОО ретентат, при этом последний ни разу не был охарактеризован как отличающийся горьким, металлическим или химическим вкусом (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Посторонние привкусы в модельных продуктах

	Контроль	50 %	75 %	100 %
Горький	0	0	1	0
Металлический	3	0	0	3
Химический	0	0	0	1
Минеральный	2	5	3	4
Всего	5	5	4	8

По совокупности результатов второго органолептического теста сделан вывод о том, что образец с 50%-ной заменой соли на ОО ретентат по меньшей мере не отличается от айрана, приготовленного по традиционной рецептуре, по органолептическим свойствам.

После экспериментов с модельными продуктами, составленными из готовой сквашенной основы, была проведена лабораторная выработка айрана, включающая сквашивание с использованием той же закваски прямого внесения, а также последующую оценку продукта на наличие пороков, которые могли быть потенциально вызваны добавлением ОО ретентата в рецептуру. Состав опытной и контрольной смесей, использованных в эксперименте, приведена в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Рецептура смесей для заквашивания

	Массовая доля, г/100 г смеси	
	Контрольный состав	Опытный состав
Молоко 2,5 % жирности	51,55	51,55
Сливки 30 % жирности	2,45	2,45
Соль	0,54	0
ООР 3 % СВ	0	46
Вода	45,46	0

Приготовленную смесь подогрели до 60 °С и гомогенизировали при давлении 15 МПа с последующей пастеризацией при температуре 90–93 °С. Сквашивание проводили при температуре 32 ± 2 °С в течение 15 ч. Затем айран охлаждали до температуры 4 °С и хранили в течение 3 суток. По окончании хранения образцы перемешивали и проводили тест на синерезис. Перемешанные образцы в количестве 250 мл переливали в прозрачные цилиндры для визуального наблюдения отделившейся сыворотки. Состояние образцов регистрировали сразу после помещения в цилиндры (нулевая точка), а также спустя 48 и 96 ч хранения при 4 °С, фиксируя интенсивность отделения сыворотки и изменения структуры продукта (рисунок 4.6).

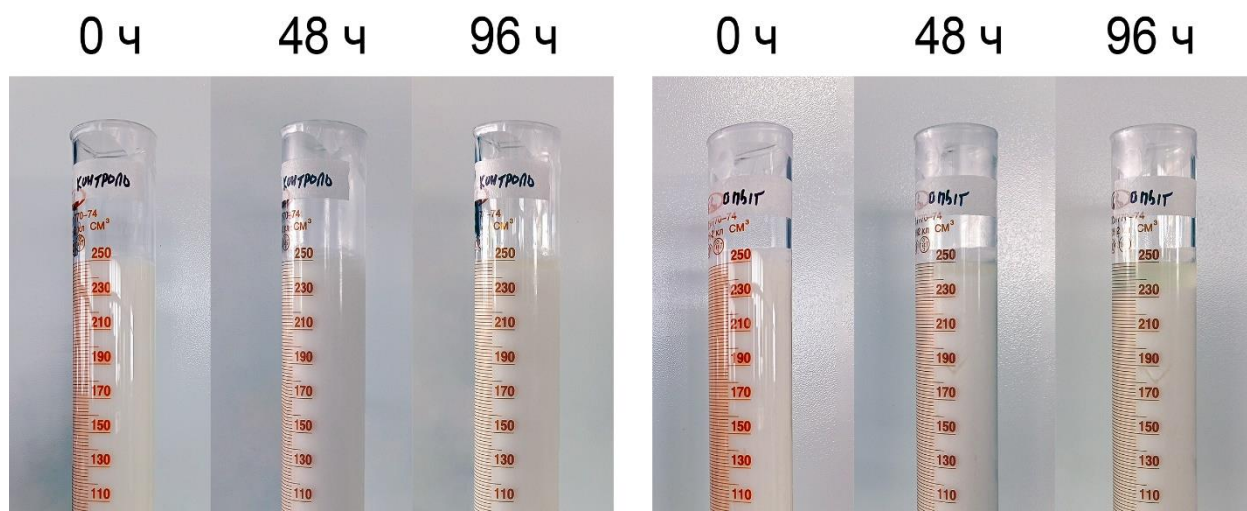


Рисунок 4.6 – Отделение сыворотки при хранении айрана, выработанного по традиционной рецептуре (слева) и с заменой соли на ОО ретентат (справа)

Отделение сыворотки в опытном образце за 4 сут после перемешивания приводило к накоплению сывороточной фазы, составляющей 8 % от объема продукта. В контрольном образце синерезис практически отсутствовал. Следует отметить, что активное отделение сыворотки наблюдалось в большинстве коммерческих образцов айрана, поэтому нельзя считать его специфическим результатом включения ОО ретентата в рецептуру.

Пороков вкуса, запаха продукта в образцах не выявлено.

### 4.3 Определение хранимостпособности айрана с добавлением ОО ретентата

Для оценки микробиологических параметров и хранимостпособности айрана было проведено дополнительное исследование. В рамках эксперимента были проанализированы два образца: контрольный, приготовленный по базовой технологии с добавлением поваренной соли, и экспериментальный – с добавлением

ОО ретентата. Оба варианта айрана сквашивали сухой закваской MicroMilk KF 85/1. Образцы изготавливали в лабораторных условиях в соответствии с рецептурой, представленной в таблице 4.14, по технологии, аналогичной приведенной на рисунке 5.2. В процессе хранения контролировали содержание молочнокислых микроорганизмов, дрожжей и плесеней, а также титруемую и активную кислотность (таблица 4.15).

Органолептические характеристики обоих образцов оказались идентичными и соответствовали требованиям ГОСТ 31702–2013 (таблица 1.4). Таким образом, ранее полученные результаты модельного органолептического исследования, изложенные в разделе 4.2, были подтверждены в лабораторной выработке айрана с частичной заменой соли.

Таблица 4.14 – Рецептура смесей для заквашивания

Ингредиенты	Массовая доля, г/100 г смеси	
	Контрольный состав	Опытный состав
Молоко 2,5 % жирности	51,55	51,55
Сливки 30 % жирности	2,45	2,45
Соль	0,54	0,27
ООР 3 % СВ	0	16
Вода	45,46	29,73

Таблица 4.15 – Динамика изменения показателей в образцах айрана при хранении

Наименование образца	Измеряемые показатели	Продолжительность хранения, суток				
		0	5	10	15	20
Айран (контроль)	Количество молочнокислых микроорганизмов, КОЕ/мл	$2,3 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	–	$1,3 \times 10^8$
	Количество дрожжей, КОЕ/мл	$1,1 \times 10^2$	–	–	–	$3 \times 10^3$
	Плесени, КОЕ/мл	<10	–	–	–	<10
	Титруемая кислотность, °Т	69	69	69	70	70
	рН	3,96	3,9	3,9	3,9	3,92
Айран (эксперимент)	Количество молочнокислых микроорганизмов, КОЕ/мл	$2,2 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	$1,7 \times 10^8$	–	$1,6 \times 10^8$
	Количество дрожжей, КОЕ/мл	$1,4 \times 10^2$	–	–	–	$2,0 \times 10^3$
	Плесени, КОЕ/мл	<10	–	–	–	<10
	Титруемая кислотность, °Т	75	75	75	77	78
	рН	4,05	4,0	4,02	4,07	4,02

На основании данных, представленных в таблице 4.15, установлено, что исследуемые образцы айрана сохраняют стабильность по основным контролируемым показателям в течение 20 суток. Титруемая кислотность оставалась практически неизменной, демонстрируя лишь незначительные колебания в пределах нормативных значений.

Уровень обсемененности плесенью в исследуемых образцах не превышал 10 КОЕ/мл, что соответствует требованиям ТР ТС 033/2013, установленным для кисломолочной продукции. На протяжении всего срока хранения подтверждалось соответствие ТР ТС 033/2013 по количеству молочнокислых микроорганизмов [159]. Количество дрожжей в обоих образцах оставалось ниже установленного регламентом уровня, что, вероятно, обусловлено особенностями использованной закваски Micro Milk KF 85/1.

Используемая заквасочная культура Micro Milk KF 85/1 содержит штаммы *S. thermophilus*, *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus* и *D. hansenii*, применяемые в производстве айрана. Для роста молочнокислых бактерий в составе культуры оптимальным является температурный диапазон 37–42 °С [160]. Этот диапазон превышает предельную температуру культивирования вариантов дрожжей *D. hansenii* 35–39 °С [161, 162]. В связи с этим производитель закваски установил рекомендованную температуру сквашивания 33 °С, которая, хотя и обеспечивает рост всех заквасочных культур, остается существенно выше температурного оптимума 20–25 °С для *D. hansenii*. Поэтому количество клеток дрожжей в готовом продукте составило лишь  $1,4 \times 10^2$  КОЕ/мл.

В литературе отмечается психротолерантность *D. hansenii*, которые сохраняют способность к размножению при экстремально низких температурах [161, 162]. По-видимому, в результате медленного роста при температуре 2–4 °С к 20-му дню хранения зафиксировано увеличение количества дрожжей примерно на порядок по сравнению с исходным значением, до  $2,0 \times 10^3$  КОЕ/мл.

## Глава 5. Разработка технологии переработки НФ пермеата с использованием ОО ретентата в производстве айрана

### 5.1 Технологическая схема производства айрана по разработанной технологии

Технология производства айрана, реализованная на предприятии АО «Молочный комбинат «Ставропольский», была принята в качестве базовой при разработке технологии айрана с использованием ОО ретентата, содержащего минеральные компоненты молока.

Схема базовой технологии производства айрана представлена на рисунке 5.1. Цельное молоко принимают в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52054–2023 [163]. После оценки качества молоко перекачивают центробежным насосом 1 через счетчик 2, фиксирующий объем поступившего сырья, затем направляют в охладитель 3, где оно охлаждается до температуры 4 °С, и подают в емкость для приемки молока 4 с последующим резервированием при температуре  $4 \pm 2$  °С. Молоко подогревается в одной из секций пастеризатора 6 до температуры 35–45 °С, затем поступает на сепаратор-сливкоотделитель 7, в результате чего образуются сливки и обезжиренное молоко. В емкость для составления смеси 8 перекачивают обрат, сливки с м.д.ж. 33 %, воду и вносят раствор поваренной соли. Молочная смесь подогревается до 55–65 °С и гомогенизируется под давлением 15–17 МПа и возвращается на пастеризатор 6, где пастеризуется при температуре 87–93 °С с выдержкой 20 с и затем охлаждается до температуры  $33 \pm 2$  °С.

Заквашивание пастеризованной и гомогенизированной смеси производится в емкости для сквашивания 12 путем внесения заквасочной культуры. В зависимости от принятой технологии заквашивание может проводиться как с использованием

сухой заквасочной культуры прямого внесения, так и путем добавления предварительно приготовленной производственной закваски в количестве 3–5 % от массы смеси. В состав заквасочной культуры входят молочнокислые микроорганизмы *S. thermophilus*, *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus*, а также дрожжи.

Смесь перемешивают в течение 13–17 мин. Процесс сквашивания составляет 10–12 ч при температуре  $32 \pm 2$  °С. Розлив сквашенного напитка осуществляется при постоянном перемешивании при температуре 17–18 °С на автомате розлива 14 в ПЭТ бутылку объемом 0,33 л. Готовый продукт охлаждают до 4–6 °С. Рецепт для производства 1 т продукта представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1– Рецепт айрана по базовой технологии на 1 т продукта при использовании сухой заквасочной культуры

Ингредиенты	Молоко (м.д.ж. 0,05 %)	Сливки (м.д.ж. 30 %)	Вода	Соль поваренная
Масса, кг	487,2	62,9	444,5	5,4

Совершенствование базовой технологии айрана заключается в частичной замене поваренной соли на ОО ретентат, получаемый при обратноосмотической переработке НФ пермеата молочного сырья.

Схема разработанной технологии приводится на рисунке 5.2.

Цельное молоко принимают в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52054–2023 [163]. После оценки качества молоко перекачивают центробежным насосом 1 через счетчик 2, фиксирующий объем поступившего сырья, затем направляют в охладитель 3, где оно охлаждается до температуры 4 °С, и подают в емкость для приемки молока 4 с последующим резервированием при температуре  $4 \pm 2$  °С. Молоко подогревается в одной из секций пастеризатора 6 до температуры 35–45 °С, затем поступает на сепаратор-сливкоотделитель 7, в результате чего образуются сливки и обезжиренное молоко. В емкость для составления смеси 8 перекачивают обрат, сливки с м.д.ж. 33 %, воду, ОО ретентат и раствор поваренной соли. Молочная смесь подогревается до 55–65 °С и гомогенизируется под давлением 15–17 МПа и возвращается на пастеризатор 6, где пастеризуется при

температуре 87–93 °С с выдержкой 20 с и затем охлаждается до температуры  $33 \pm 2$  °С.

Заквашивание пастеризованной и гомогенизированной смеси производится в емкости для сквашивания 12 путем внесения заквасочной культуры. В зависимости от принятой технологии заквашивание может проводиться как с использованием сухой заквасочной культуры прямого внесения, так и путем добавления предварительно приготовленной производственной закваски в количестве 3–5 % от массы смеси. В состав заквасочной культуры входят молочнокислые микроорганизмы *S. thermophilus*, *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus*, а также дрожжи.

Смесь перемешивают в течение 13–17 мин. Процесс сквашивания составляет 10–12 ч при температуре  $32 \pm 2$  °С. Розлив сквашенного напитка осуществляется при постоянном перемешивании при температуре 17–18 °С на автомате розлива 14 в ПЭТ бутылку объемом 0,33 л. Готовый продукт охлаждают до 4–6 °С.

*Процесс производства ОО ретентата.* УФ пермеат молока или молочной сыворотки поступает в емкость 15. Данное сырье концентрируется НФ установкой 16 при температуре 10–15 °С и давлении 2–3 МПа через мембраны с отсечкой по молекулярной массе 200–300 Да (ФК 4,5–6,0). НФ пермеат накапливается в емкости 19 до необходимого объема для запуска ОО установки 20. Процесс обратного осмоса проводится при температуре 15–19 °С, давлении 4 МПа и с ФК 4–7. Полученный ОО ретентат с СВ 3,0–3,5 %, попадает в емкости 21 и используется для производства айрана, а ОО пермеат попадает в емкость 22, где используется для соответствующих технологических нужд. Рецепт для производства айрана с добавлением ОО ретентата представлена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Рецепт айрана с ОО ретентатом на 1 т при использовании сухой заквасочной культуры

Ингредиенты	Молоко (м.д.ж. 0,05 %)	Сливки (м.д.ж. 30 %)	ОО ретентат	Вода	Соль поваренная
Масса, кг	487,2	62,9	160	287,2	2,7

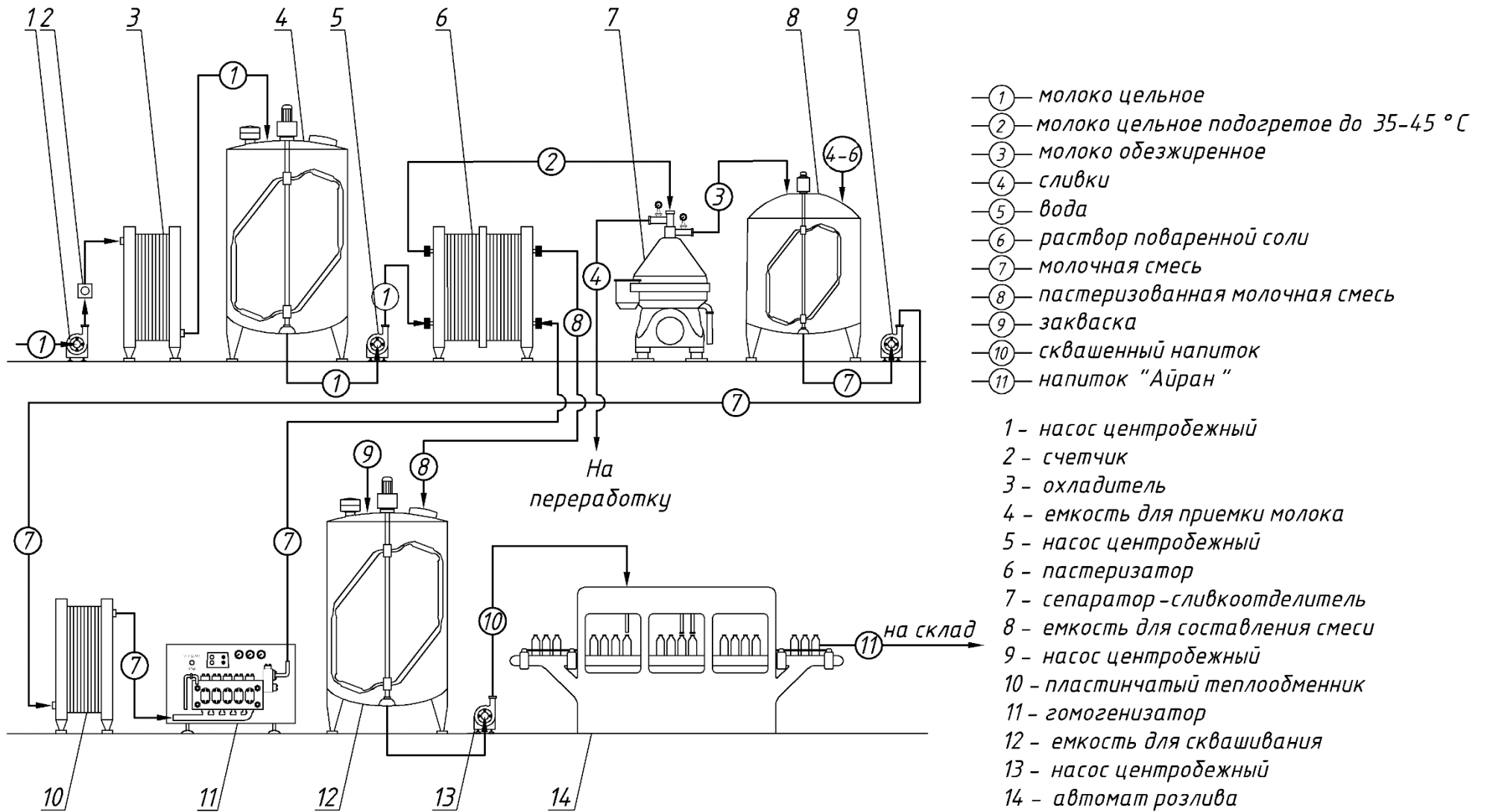


Рисунок 5.1 – Аппаратурная схема получения айрана

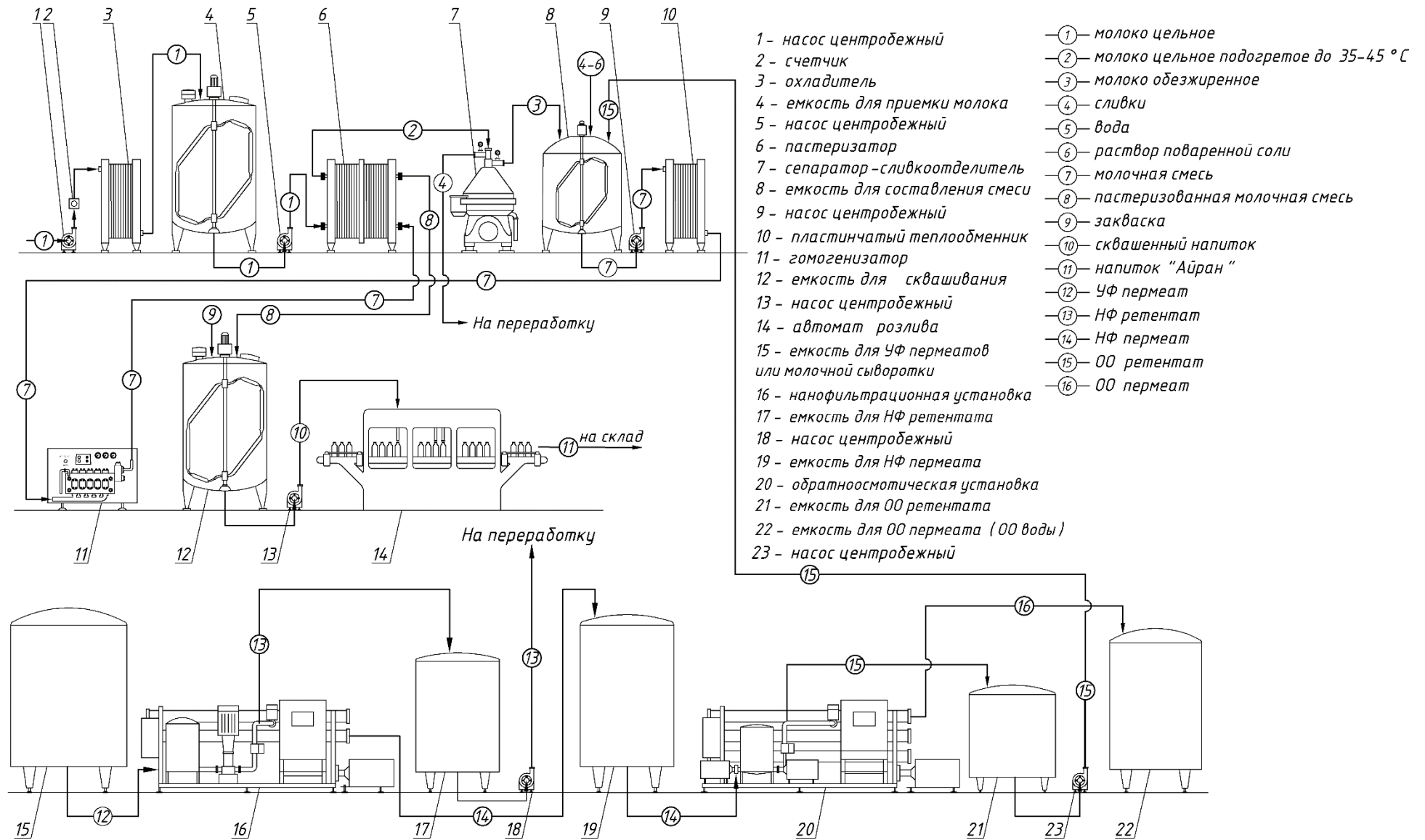


Рисунок 5.2 – Аппаратурная схема получения айрана с заменой поваренной соли на ОО ретеннат

## 5.2 Оценка экономического эффекта от переработки НФ пермеата на молокоперерабатывающем предприятии

Экономический эффект, обеспечиваемый внедрением разработанной технологии, складывается из двух компонентов. С одной стороны, это выгода, полученная от использования извлеченной из сырья воды. С другой – выгода, полученная в результате включения ОО ретентата в рецептуру кисломолочного продукта. Однако следует отметить, что описанные изменения в рецептуре и технологии производства айрана оказывают незначительный эффект на его себестоимость. Говоря об экономической целесообразности использования разработанной технологии айрана, следует в первую очередь обратить внимание не на себестоимость, а на добавленную стоимость продукта. Добавленная стоимость может быть получена в результате его маркетинга как имеющего конкурентное преимущество перед аналогами – улучшенные диетические качества [164, 165]. Но оценка возможностей продвижения продукта в значительной мере зависит от конъюнктуры рынка и особенно – потребительского спроса, изучение которых выходит за рамки задач, поставленных в работе. Поэтому экономический эффект, связанный с использованием ОО ретентата в производстве айрана, здесь не рассматривается.

В главе 3 настоящей работы было продемонстрировано, что вода, получаемая в результате очистки НФ пермеата, имеет низкую жесткость, общее солесодержание и содержание сухого остатка по сравнению с сетевой водой. Сделан вывод о применимости очищенного таким образом НФ пермеата в процессах, задействующих обратноосмотический пермеат: промывка мембранного оборудования, восстановление сухого сырья и диафильтрация.

В качестве меры экономического эффекта от внедрения переработки НФ пермеата на молочном производстве предлагается использовать разность себестоимостей двух процессов: подготовки одного кубометра

обратноосмотической воды из воды централизованного водоснабжения и одного кубометра обратноосмотического пермеата из НФ пермеата молочного происхождения.

Структура себестоимости воды в двух рассматриваемых сценариях отличается коренным образом. Водоподготовка сетевой воды характеризуется высокой стоимостью сырья для процесса, а эксплуатационные расходы сравнительно малы. Переработка НФ пермеата, напротив, использует практически бесплатный отход производства, но более затратна по статьям эксплуатационных расходов на одну выработку.

Ниже описаны принципы расчета основных статей затрат, входящих в себестоимость продукта.

*Амортизация оборудования.* Для учета стоимости установки обратного осмоса использовали данные из открытых источников. Предполагалось, что в стоимость оборудования не входит стоимость комплекта мембранных элементов. В расчетах принят 10-летний срок амортизации. По собранным данным определена линейная зависимость стоимости обратноосмотической установки для водоподготовки от ее производительности по пермеату (рисунок 5.3). Зависимость использовалась в расчетах амортизации оборудования для различных мощностей производства.

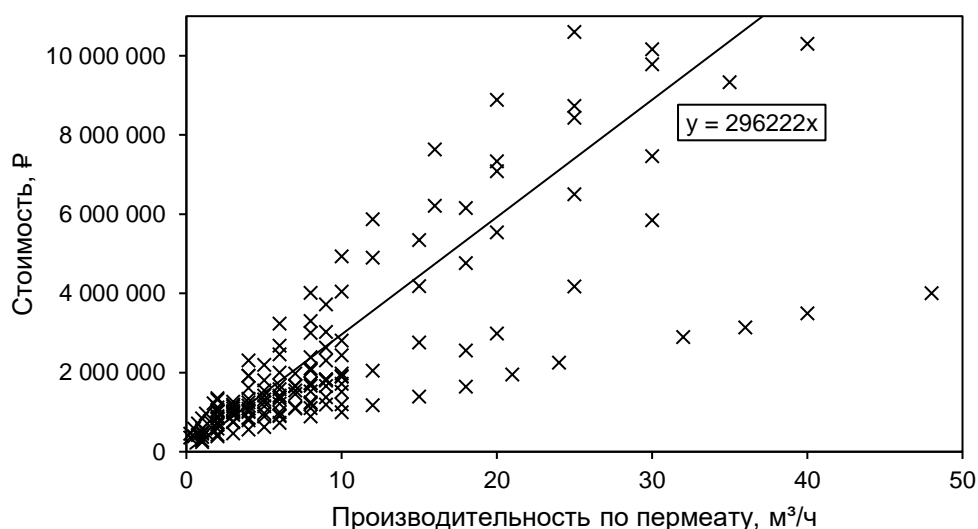


Рисунок 5.3 – Стоимость оборудования для обратного осмоса в зависимости от производительности по пермеату

*Амортизация мембранных элементов.* Принципиальным условием для переработки НФ пермеата является использование санитарных мембранных элементов, спроектированных без застойных зон. При эксплуатации с подходящим для роста микрофлоры сырьем такие области в оборудовании и мембранных элементах способствуют развитию устойчивых биопленок. В результате может пострадать не только качество продуктов фильтрации, но и производительность процесса [166]. Стоимость санитарных мембранных элементов существенно выше, чем аналогичных элементов для опреснения или водоподготовки – отчасти это обусловлено небольшим объемом рынка. Кроме того, из-за необходимости в частой мойке оборудования при работе с НФ пермеатом, ожидаемый срок службы санитарных элементов ниже, чем у элементов для водоподготовки. Наконец, производительность элемента, выраженная в м<sup>3</sup> отделенного пермеата за час работы, зависит от множества факторов. На этот параметр влияет как режим фильтрации, так и свойства самого мембранного элемента. Согласно полученным в работе данным (рисунок 3.1) и информации, предоставляемой производителями, ориентировочная производительность мембранного элемента типоразмера 8040 составляет 1,0 м<sup>3</sup>/ч. Принятые для расчетов данные собраны в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Параметры мембранных элементов для обратного осмоса

	Единицы измерения	Мембранные элементы для водоподготовки	Санитарные мембранные элементы
Стоимость	₽	58 500	82 000
Срок службы	лет	3	2
Производительность по пермеату	м <sup>3</sup> /ч	1,0	1,0

*Моющие средства.* Процесс полишинга НФ пермеата молочного сырья посредством обратного осмоса был детально изучен в главе 3. Было выявлено, что фильтрация не сопряжена с риском серьезного мембранного загрязнения и не требует частых пауз для восстановления производительности посредством СІР.

Тем не менее, согласно результатам микробиологических исследований (раздел 3.5), мойка оборудования для полишинга НФ пермеата должна быть

организована аналогично мойке оборудования для фильтрации молочного сырья. НФ пермеат из-за проходящих через мембрану углеводов и органических кислот служит подходящим субстратом для развития микроорганизмов. Непрерывное нахождение такого сырья в мембранной установке дольше, чем в течение суток, даже при низкой температуре фильтрации (10–15 °С), создает риск образования трудноудаляемых биопленок на поверхностях оборудования и мембранных элементов.

Стандартная ежедневная (раз в смену) мойка мембранной установки – простое и действенное средство контроля микробиологической чистоты оборудования. С учетом того, что НФ пермеат не богат компонентами, участвующими в загрязнении мембран (соли кальция, жир или белки молока [167]), протокол мойки может не включать использование препаратов на основе протеаз или проприетарных моющих средств, содержащих антискалтанты. В расчетах принята кислотнo-щелочная мойка фильтрационного оборудования, емкостей и трубопроводов с использованием растворов 50%-ной азотной кислоты (58 Р/кг) и 30%-ной каустической соды (45,6 Р/кг).

*Сырье.* Цена сетевой воды принята в соответствии с тарифами на водоснабжение и водоотведение без НДС (г. Ставрополь, МУП «Водоканал»). Тарифы регулярно корректируются и на I полугодие 2025 г. составили 40,08 Р/м и 21 Р/м соответственно. Цена НФ пермеата принята равной нулю.

В себестоимость фильтрации ОО воды также включали расходы на водоотведение части НФ пермеата, который в этом сценарии не перерабатывается и в полном объеме сбрасывается в канализацию.

*Сервисные среды.* Производство и мойка оборудования задействуют следующие ресурсы: электроэнергия (4,6 Р/кВт·ч), пар (0,31 Р/кг), сетевая и обратноосмотическая вода (92,6 Р/м<sup>3</sup>), оборотная ледяная вода (в перечете на электроэнергию, затраченную на охлаждение).

*Режимы и параметры процесса.* При расчете себестоимости обратного осмоса для различных производительностей выполнялось масштабирование параметров в соответствии с выражениями в таблице 5.4. Большинство параметров

изменялись кратно производительности по пермеату  $J$  (м<sup>3</sup>/ч). Коэффициенты пропорциональности определялись на основании информации из открытых источников и паспортных данных оборудования (аналогично стоимости обратноосмотических установок, рисунок 5.3).

Таблица 5.4 – Параметры сравниваемых процессов

Параметры	Единицы измерения	Обратный осмос сетевой воды	Обратный осмос НФ пермеата
Время работы в сутки	ч	8	
ФК		7,0	3,0
Периодичность мойки		каждые 8 000 м <sup>3</sup> пермеата	каждую смену
Электрическая мощность	кВт	$1,92 \times J^{0,7}$	$4,79 \times J^{0,7}$
Расход ледяной воды	кВт	-	$1,74 \times J$
Количество мембранных элементов типоразмера 8040 (округление вверх до целых)	шт.	$J$	
Стоимость фильтрационной установки	₽	$2,96 \times 10^3 \times J$	$7,41 \times 10^3 \times J$
Расход за одну мойку:			
ОО воды	м <sup>3</sup>	$0,87 \times J$	
Пара	кг	-	$13,04 \times J$
Электроэнергии	кВт ч	$3,48 \times J$	$7,91 \times J$
Ледяной воды	кВт ч	-	$4,00 \times J$
Азотной кислоты 50 %	кг	$0,18 \times J$	
Едкого натра 30 %	кг	$0,13 \times J$	

### *Неучтенные факторы*

Заработная плата обслуживающего персонала не учитывалась в расчете, поскольку трудозатраты на обслуживание процесса в двух рассматриваемых сценариях сопоставимы и не оказывают существенного влияния на экономический эффект. Стоимость емкостей для хранения сырья и продуктов фильтрации, а также затраты на их обслуживание не принимались в расчет. Расчет также пренебрегает

расходом сжатого воздуха на управление пневматическими приводами в составе оборудования.

Отдельная оценка экономического эффекта от использования ОО ретентата в составе айрана не проводилась.

### *Результаты*

Рассчитанные с учетом упомянутых параметров себестоимости обратного осмоса сетевой воды и НФ пермеата составили 112,6–115,9 Р/м и 82,5–89,6 Р/м соответственно в диапазоне суточных мощностей 50–300 м<sup>3</sup> (рисунок 5.4). Экономический эффект, таким образом, составил 26,3–30,0 Р/м в зависимости от принятого масштаба производства.

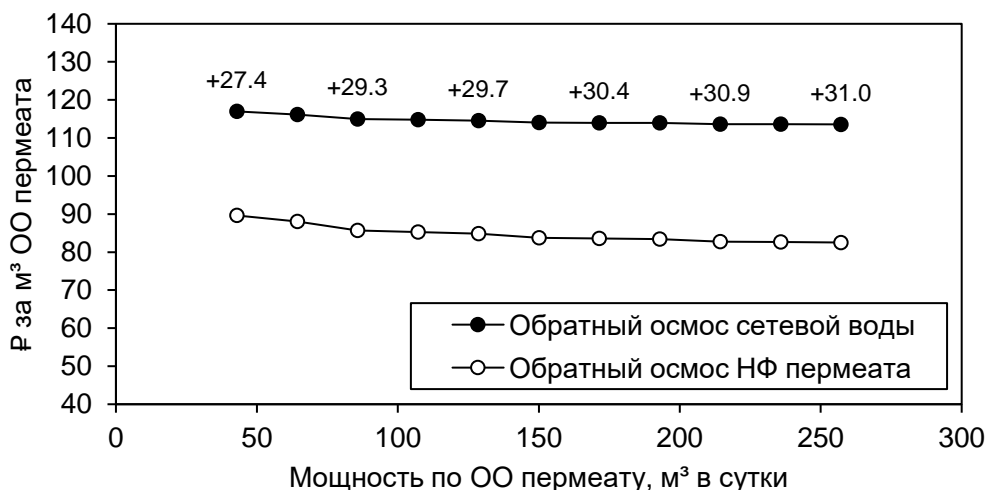


Рисунок 5.4 – Рассчитанная себестоимость обратного осмоса сетевой воды и НФ пермеата в диапазоне мощностей 50–300 м<sup>3</sup> в сутки

На рисунке 5.5 представлено соотношение укрупненных статей расходов, составляющих рассчитанную себестоимость (на примере мощности производства 50 м<sup>3</sup> НФ пермеата в смену или эквивалентного по объему ОО пермеата процесса водоподготовки).

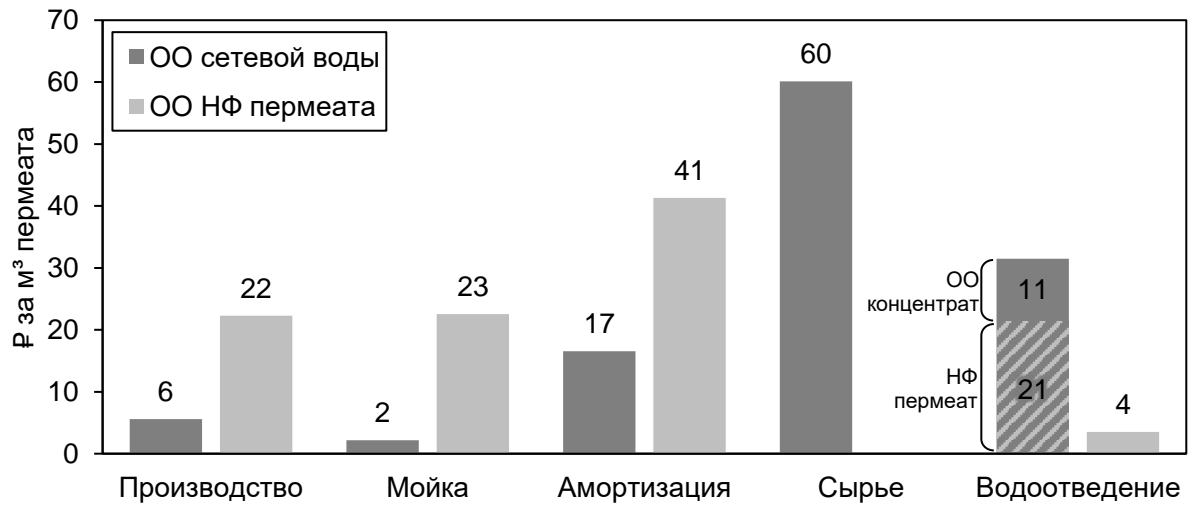


Рисунок 5.5 – Структура себестоимости процесса ОО

Стоимость утилизации (отведения) непереработанного НФ пермеата, отнесенная к затратам на водоподготовку, составила 21  $\text{₽}$  на  $\text{м}^3$  очищенной воды и, в сущности, вносит основной вклад в экономический эффект, достигаемый за счет переработки НФ пермеата.

## Заключение

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы и рекомендации.

1) Установлено, что в процессе длительной эксплуатации НФ мембран (около 700 производственных циклов) снижается содержание зольного остатка в сухом веществе НФ пермеата на 6 % по сравнению с пермеатами, полученными при использовании новых мембран (до 100 производственных циклов). Также отмечено снижение селективности НФ мембран по лактозе, которое приводило к увеличению ее концентрации в сухом веществе НФ пермеата на 35 %.

2) В результате исследований установлено, что концентрирования НФ пермеата обратным осмосом является оптимальным до содержания СВ в ретентате 3 %. При более высокой концентрации ретентата наблюдается снижение производительности мембран, обусловленное ростом осмотического давления и концентрационной поляризации. Показано, что поток пермеата линейно зависит от давления ( $R^2 \geq 0,9821$ ).

3) Ретентат, полученный при обратноосмотической переработке НФ пермеата молочного сырья, характеризуется содержанием СВ в пределах 1–3 % и минеральным составом, включающим макроэлементы, такие как калий, натрий, кальций, магний и фосфор. Научно обоснована возможность использования ОО ретентата в рецептуре айрана для коррекции минерального состава.

Исследован состав ОО пермеатов при разном давлении и содержании СВ в ретентате. СВ изменялись от 32 до 225 мг/кг в среднем по всем образцам около 80 мг/кг, рН варьировался от 4,64 до 5,44 (в среднем 5), титруемая от 0,20 до 0,85 °Т (в среднем 0,47 °Т), УЭП от 18 до 273 мкСм/см (в среднем 87,5 мкСм/см). Наименьшие значения УЭП и содержания СВ наблюдалось в образцах, полученных при высоких давлениях и небольших ФК.

4) Проведенный тест с использованием нержавеющей стали AISI 304 показал, что ОО пермеат не вызывает коррозии материала при 30 суточном контакте. По завершении выдерживания в ОО пермеате, а также после механической зачистки и кислотного травления, потеря массы стальных пластин не превышала 0,001 %, коррозионной активности не зафиксировано.

5) Установлено, что ОО пермеат сохраняет микробиологическую стабильность до 1 суток при температуре 25 °С и до 3 суток при охлаждении (4 °С). Подтверждена необходимость регулярной мойки оборудования с интервалом не более 3–7 суток при условии соблюдения низкотемпературного режима хранения и ежедневной замены ОО пермеата.

6) Разработана рецептура и технология производства айрана с 50%-ной заменой поваренной соли ОО ретентатом, что позволяет снизить содержание натрия в продукте без заметного изменения традиционного вкуса айрана и появления пороков продукта.

Установлено, что айран, произведенный по разработанной технологии, сохраняет стабильность основных показателей в течение 20 суток хранения. Титруемая кислотность оставалась практически неизменной, содержание молочнокислых микроорганизмов соответствовало требованиям ТР ТС 033/2013.

7) Рассчитанная себестоимость получения 1 м<sup>3</sup> обратноосмотической воды из НФ пермеата составляла 82,5–89,6 Р против 112,6–115,9 Р при использовании сетевой воды. Таким образом, величина экономического эффекта от переработки НФ пермеата составила 26,3–30,0 Р на м<sup>3</sup>.

Дальнейшие исследования в рамках темы работы заключаются в расширении направлений использования ОО ретентата в качестве солезаменителя при производстве кисломолочных напитков, овощных соков, соусов и других продуктов профилактической направленности, предназначенных для коррекции минерального состава рациона.

**Список сокращений и условных обозначений**

БГКП – бактерии группы кишечной палочки

БПК – биологическое потребление кислорода

ВОЗ – всемирная организация здравоохранения

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ДФ – диафильтрация

КМАФАнМ – количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов

КОЕ – колониеобразующая единица

МФ – микрофильтрация

НФ – нанофильтрация

ОО – обратный осмос

ООУ – общий органический углерод

СВ – сухие вещества

УФ – ультрафильтрация

УЭП – удельная электропроводность

ФК – фактор концентрирования

ХПК – химическое потребление кислорода

ЭД – электродиализ

CIP – clean In Place

**Список литературы**

1. Bai, X. Comprehensive water footprint assessment of the dairy industry chain based on ISO 14046: A case study in China / X. Bai, X. Ren, N. Z. Khanna [et al.] // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2018. – Vol. 132. – P. 369–375.
2. Vourch, M. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse / M. Vourch, B. Balannec, B. Chaufer [et al.] // *Desalination*. – 2008. – Vol. 219. – № 1–3. – P. 190–202.
3. Prasad, P. Eco-efficiency for the Dairy Processing Industry / P. Prasad, R. Pagan, M. Kauter [et al.] // *Environmental Management Centre, The University of Queensland, St Lucia*. – 2004. – P. 141.
4. Chandra, R. A biorefinery approach for dairy wastewater treatment and product recovery towards establishing a biorefinery complexity index / R. Chandra, C. Castillo-Zacarias, P. Delgado [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 183. – P. 1184–1196.
5. Briao, V. B. Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration / V. B. Briao, C. R. G. Tavares // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2012. – Vol. 29. – № 2. – P. 393–407.
6. Andrade, L. H. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor / L. H. Andrade, F. D. S. Mendes [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 126. – P. 21–29.
7. Гавриш, А. В. Обратноосмотическая очистка пермеатов, полученных при нанофильтрации молочного сырья / А. В. Гавриш, Г. С. Анисимов, В. А. Кравцов, И. А. Евдокимов, Д. С. Мамай // *Молочная промышленность*. – 2023. – №5. – С. 16–18.
8. Гавриш, А. В. Перспективность выделения воды из пермеата нанофильтрации молочного сырья методом обратного осмоса / А. В. Гавриш, Г. С. Анисимов, В. А. Лисицын, Д. С. Мамай // // *Материалы XXII международной*

НПК «Современные проблемы техники и технологии пищевых производств». – Барнаул: АЛТГТУ. – 2022. – С. 75–78.

9. Гавриш, А. В. Обратный осмос для валоризации нанофильтрационного пермеата на молочном производстве / А. В. Гавриш, В. А. Кравцов, Г. С. Анисимов, Д. С. Мамай // Материалы XVI Международной научной конференции «Мембраны–2025». – 2025. – С. 279–281.

10. WHO. Guideline: Sodium Intake for Adults and Children / World Health Organization // ISBN 978 92 4 150483 6. – 2012. – P. 46.

11. WHO. Guideline: Use of lower-sodium salt substitutes / World Health Organization. – 2025. – P. 64.

12. ВОЗ. Руководство: Потреблению калия для взрослых и детей / Всемирная организация здравоохранения. – 2013. – С. 4.

13. Тепел, А. Химия и физика молока / А. Тепел // Санкт-Петербург. Профессия. – 2012. – С. – 824.

14. Dhineshkumar, V. Review on membrane technology applications in food and dairy processing / V. Dhineshkumar, D. Ramasamy // Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering. – 2017. – P. 399–407.

15. Bird, J. The application of membrane systems in the dairy industry / J. Bird // Journal of the Society of Dairy Technology. – 1996. – Vol. 49. – №. 1. – P. 16–23.

16. Hinkova, A. Potential of membrane separation processes in cheese whey fractionation and separation / A. Hinkova, P. Zidova, V. Pour [et al.] // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 42. – P. 1425–1436.

17. Kumar, P. Perspective of membrane technology in dairy industry: A Review / P. Kumar, N. Sharma, R. Ranjan [et al.] // Asian-Australas J Anim Sci. – 2013. – P. 1347–1358.

18. Carter, B. G. Invited review: Microfiltration-derived casein and whey proteins from milk / B. G. Carter, N. Cheng, R. Kapoor [et al.] // Journal of Dairy Science. – 2021. – Vol. 104. – №. 3. – P. 2465–2479.

19. Baldasso, C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration / C. Baldasso, T. C. Barros, I. C. Tessaro // *Desalination*. – 2011. – Vol. 278. – № 1–3. – P. 381–386.
20. van der Horst, H. C. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport / H. C. van der Horst, J. M. K. Timmer [et al.] // *Journal of membrane science*. – 1995. – Vol. 104. – № 3. – P. 205–218.
21. Cuartas-Uribe, B. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration / B. Cuartas-Uribe, M. I. Alcaina-Miranda, E. Soriano-Costa [et al.] // *Desalination*. – 2009. – Vol. 241. – № 1–3. – P. 244–255.
22. Conlon, W. J. Pilot field test data for prototype ultra low pressure reverse osmosis elements / W. J. Conlon // *Desalination*. – 1985. – Vol. 56. – P. 203–226.
23. Eriksson, P. Nanofiltration extends the range of membrane filtration / P. Eriksson // *Environ. Prog.* – 1988. – Vol. 7. – № 1. – P. 58–62.
24. Cadotte, J. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology / J. Cadotte, R. Forester, M. Kim [et al.] // *Desalination*. – 1988. – Vol. 70. – № 1–3. – P. 77–88.
25. Kelly, P.M. Partial demineralization of whey by nanofiltration / P. M. Kelly, B. S. Horton, H. Burling // *National Dairy Products Research Centre*. – 1992. – P. 130–140.
26. Kelly, J. Nanofiltration of whey: quality, environmental and economic aspects / J. Kelly, P. Kelly // *Journal of the society of dairy technology*. – 1995. – Vol. 48. – № 1. – P. 20–25.
27. Nielsen, E. N. Improving electrodialysis separation efficiency of minerals from acid whey by nano-filtration pre-processing / E. N. Nielsen, L. H. Skibsted S. R Yazdi [et al.] // *International Journal of Dairy Technology*. – 2022. – Vol. 75. – № 4. – P. 820–830.
28. Simonic, M. Nanofiltration of the Remaining Whey after Kefir Grains Cultivation / M. Simonic // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 10. – P. 1–14.

29. McCarthy, W. P. Application of nanofiltration for the removal of chlorate from skim milk / W. P. McCarthy, H. N. Blais, T. F. O'Callaghan [et al.] // *International Dairy Journal*. – 2022. – Vol. 128. – P. 105321.
30. Kim, W.-J. Clean-In-Place (CIP) wastewater management using nanofiltration (NF)-forward osmosis (FO)-direct contact membrane distillation (DCMD): Effects of draw salt / W.-J. Kim, H. W. Park, D. R. Heldman // *Food Research International*. – 2024. Vol. 178. – P. 113939.
31. Ismail, S. A. Sequential peroxi-coagulation-nanofiltration treatment of anaerobically treated palm oil mill effluent (POME) / S. A. Ismail, S. F. Chua, W. L. Ang [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 66. – P. 105935.
32. Mishra, A. Effect of cavitation and high-temperature nanofiltration of ultrafiltered skim milk on the functionality of milk protein concentrate powder / A. Mishra, V. Sunkesula, A. Hammam [et al.] // *Dairy*. – 2024. – Vol. 5. – № 4. – P. 610–624.
33. Peinemann, K. V. Cross-flow membrane applications in the food industry / K. V. Peinemann, S. P. Nunes, L. Giorno // *Membrane Technology: Membranes for Food Applications*. – 2010. – Vol. 3. – P. 1–24.
34. Prazeres, A. R. Cheese whey management: A review / A. R. Prazeres, F. Carvalho, J. Rivas // *Journal of Environmental Management*. – 2012. – Vol. 110. – P. 48–68.
35. Gaenzle, M. G. Lactose: Crystallization, hydrolysis and value-added derivatives / M. G. Gaenzle, G. Haase, P. Jelen // *International Dairy Journal*. – 2008. – Vol. 18. – № 7. – P. 685–694.
36. Smithers, G. W. Whey and whey proteins – From ‘gutter-to-gold’ / G. W. Smithers // *International Dairy Journal*. – 2008. – Vol. 18. – № 7. – P. 695–704.
37. Casademont, C. Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration / C. Casademont, P. Sizat, B. Ruiz [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 328. – № 1–2. – P. 238–245.

38. Gungerich, C. Demineralization of whey and whey products / C. Gungerich, G. Hutson // *International Dairy Federation*. – 1996. – № 311. – P. 11–13.
39. Pan, K. A study of demineralization of whey by nanofiltration membrane / K. Pan, Q. Song, L. Wang [et al.] // *Desalination*. – 2011. – Vol. 267. – № 2–3. – P. 217–221.
40. Prudencio, E. S. Effect of whey nanofiltration process combined with diafiltration on the rheological and physicochemical properties of ricotta cheese / E. S. Prudencio, C. M. O. Muller, C. B. Fritzen-Freire [et al.] // *Food Research International*. – 2014. – Vol. 56. – P. 92–99.
41. Salehi, F. Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing / F. Salehi // *Food and Bioproducts Processing*. – 2014. – Vol. 92. – № 2. – P. 161–177.
42. Pouliot, Y. Membrane processes in dairy technology- from a simple idea to worldwide panacea / Y. Pouliot // *International Dairy Journal*. – 2008. – Vol. 18. – № 7. – P. 735–740.
43. Daufin, G. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry / G. Daufin, J. P. Escudier, H. Carrere [et al.] // *Food and Bioproducts Processing*. – 2001. – Vol. 79. – № 2. – P. 89–102.
44. Suarez, E. Partial demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by nanofiltration at pilot-plant scale / E. Suarez, A. Lobo, S. Alvarez [et al.] // *Desalination*. – 2006. – Vol. 198. – № 1–3. – P. 274–281.
45. Atra, R. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose / R. Atra, G. Vatai, E. Bekassy-Molnar [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2005. – Vol. 67. – № 3. – P. 325–332.
46. Suarez, E. Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration / E. Suarez, A. Lobo, S. Alvarez [et al.] // *Desalination*. – 2009. – Vol. 241. – № 1–3. – P. 272–280.
47. Rice, G. Fouling of NF membranes by dairy ultrafiltration permeates / G. Rice, A. Barber, A. Connor [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 330. – № 1–2. – P. 117–126.

48. Durham, R. J. Modern approaches to lactose production / R. J. Durham // Dairy-Derived Ingredients. – 2009. – P. 103–144.
49. Paterson, A. H. J. Lactose processing: From fundamental understanding to industrial application / A. H. J. Paterson // Int. Dairy J. – 2017. – Vol. 67. – P. 80–90.
50. Illanes, A. Lactose: Production and upgrading / A. Illanes // LactoseDerived Prebiotics: A Process Perspective. – Cambridge, Academic Press. – 2016. – P. 1–33.
51. Glater, J. The early history of reverse osmosis membrane development / J. Glater // Desalination. – 1998. – Vol. 117. – № 1–3. – P. 297–309.
52. Penate, B. Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology / B. Penate, L. Garcia-Rodriguez // Desalination. – 2012. – Vol. 284. – P. 1–8.
53. Bergman, R. Reverse Osmosis and Nanofiltration - Manual of Water Supply Practices M46 / R. Bergman, B. Alspach, R. Huehmer [et al.] // American Water Works Association. – 2007. – P. 226.
54. Khan, A. H. Desalination processes and multistage flash distillation practice / A. H. Khan // Saline water conversion. – 1986. – P. 596.
55. Paulen, R. Optimal operation of batch membrane processes / R. Paulen, M. Fikar // Advances in Industrial Control. – 2016. – P. 158.
56. Al-Obaidi, M. Wastewater treatment by reverse osmosis process/ M. Al-Obaidi, C. Kara-Zaitri, I. M. Mujtaba // Engineering & Technology. – 2020. – P. 452.
57. Song, L. Simulation of a full-scale reverse osmosis membrane process / L. Song, S. Hong, J. Y. Hu [et al.] // Journal of Environmental Engineering. – 2002. – Vol. 128. – № 10. – P. 960–966.
58. Garud, R. M. A short review on process and applications of reverse osmosis / R. M. Garud, S. V. Kore, V. S. Kore [et al.] // Universal Journal of Environmental Research and Technology. – 2011. – Vol. 1. – № 3. – P. 233–238.
59. Chamberland, J. Integrating reverse osmosis to reduce water and energy consumption in dairy processing: a predictive analysis for Cheddar cheese manufacturing

plants / J. Chamberland, S. Benoit, A. Doyen [et al.] // *J. of Water Process Engineering*. – 2020. – Vol. 38. – P. 101606.

60. Chamberland, J. Efficiency assessment of water reclamation processes in milk protein concentrate manufacturing plants: A predictive analysis / J. Chamberland, A. Bouyer, S. Benoit [et al.] // *J. of Food Engineering*. – 2020. – Vol. – 272. – P. 109811.

61. Лазарев, В. А. Разделение и концентрирование молочной сыворотки на ультрафильтрационных и обратноосмотических мембранах: диссертация на соискание степени кандидата технических наук: 05.17.18 / Лазарев Владимир Александрович; [Место защиты: Российский химико-технический университет им. Д.И. Менделеева]. – Москва, 2015. – 119 с.

62. Долниковский, В. И. Обратный осмос. Перспективы использования в молочной промышленности / В. И. Долниковский, К. К.Полянский // *Известия вузов. Пищевая технология*. – 1990. – № 1. – С. 5–13.

63. Buabeng-Baidoo, E. Study of water reuse opportunities in a large-scale milk processing plant through process integration / E. Buabeng-Baidoo, N. Mafukidze, J. Pal [et al.] // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2017. – Vol. 121. – P. 81–91.

64. Briao, V. B. Nota Cientifica: ultrafiltracao de efluente da industria de laticinios para recuperacao de nutrientes / V. B. Briao, C. R. G.Tavares // *Brazilian J. Food Technol.* – 2012. – Vol. 15. – № 4. – P. 352–362.

65. Frappart, M. Effect of vibration frequency and membrane shear rate on nanofiltration of diluted milk, using a vibratory dynamic filtration system / M. Frappart, M. Y. Jaffrin, L. H. Ding [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – Vol. 62. – № 1. – P. 212–221.

66. Chollangi, A. Separation of proteins and lactose from dairy wastewater / A. Chollangi, M. M. Hossain // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2007. – Vol. 46. – № 5. – P. 398–404.

67. Turan, M. Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment / M. Turan // *Desalination*. – 2004. – Vol. 170. – № 1. – P. 83–90.

68. Hepsen, R. Optimization of membrane fouling using experimental design: An example from dairy wastewater treatment / R. Hepsen, Y. Kaya // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51. – № 49. – P. 16074–16084.
69. Vourch, M. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse / M. Vourch, B. Balannec, B. Chaufer [et al.] // *Desalination*. – 2005. – Vol. 172. – № 3. – P. 245–256.
70. Briao, V. B. Water recovery from dairy rinse water by reverse osmosis: Giving value to water and milk solids / V. B. Briao, A. C. V. Salla, T. Miorando [et al.] // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – Vol. 140. – P. 313–323.
71. Balannec, B. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration / B. Balannec, M. Vourch, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer // *Separation and Purification Technology*. – 2005. – Vol. 42. – № 2. – P. 195–200.
72. Bisutti, I. Determination of total organic carbon – an overview of current methods / I. Bisutti, I. Hilke, M. Raessler // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 23. – № 10–11. – P. 716–726.
73. Riera, F. A. Nanofiltration of UHT flash cooler condensates from a dairy factory: Characterisation and water reuse potential / F. A. Riera, A. Suarez, C. Muro // *Desalination*. – 2013. – Vol. 309. – P. 52–63.
74. Suarez, A. Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis. Production of boiler water / A. Suarez, T. Fidalgo, F. A. Riera // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 133. – P. 204–211.
75. Suarez, A. Cost assessment of membrane processes: A practical example in the dairy wastewater reclamation by reverse osmosis / A. Suarez, P. Fernandez, J. R. Iglesias // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 493. – P. 389–402.
76. Sarkar, B. Wastewater treatment in dairy industries – possibility of reuse / B. Sarkar, P. P. Chakrabarti, A. Vijaykumar [et al.] // *Desalination*. – 2006. – Vol. 195. – № 1–3. – P. 141–152.

77. Perez-Gonzalez, A. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates / A. Perez-Gonzalez, A. M. Urriaga, R. Ibanez [et al.] // *Water Research*. – 2012. – Vol. 46. – № 2. – P. 267–283.
78. Subramani, A. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review / A. Subramani, J. G. Jacangelo // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 122. – P. 472–489.
79. Malmrose, P. Committee Report: Current perspectives on residuals management for desalting membranes / P. Malmrose, J. Lozier, M. Mickley [et al.] // *American Water Works Association. Journal*. – 2004. – Vol. 96. – № 12. – P. 73–87.
80. Glueckstern, P. Optimized brackish water desalination plants with minimum impact on the environment / P. Glueckstern, M. Priel // *Desalination*. – 1997. – Vol. 108. – № 1–3. – P. 19–26.
81. Ahmed, M. Brine disposal from reverse osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates / M. Ahmed, W. H. Shayya, D. Hoey [et al.] // *Desalination*. – 2001. – Vol. 133. – № 2. – P. 135–147.
82. Arnal, J. M. Concentration of brines from RO desalination plants by natural evaporation / J. M. Arnal, M. Sancho, I. Iborra [et al.] // *Desalination*. – 2005. – Vol. 182. – № 1–3. – P. 435–439.
83. Malaeb, L. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review / L. Malaeb, G. M. Ayoub // *Desalination*. – 2011. – Vol. 267. – № 1. – P. 1–8.
84. Zhang, Y. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation / Y. Zhang, K. Ghyselbrecht, B. Meesschaert [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 378. – № 1–2. – P. 101–110.
85. Zhang, Y. RO concentrate minimization by electrodialysis: Techno-economic analysis and environmental concerns / Y. Zhang, K. Ghyselbrecht, R. Vanherpe [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2012. – Vol. 107. – P. 28–36.
86. Al-Amshawee, S. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review / S. Al-Amshawee, M. Yunus, A. Azoddein [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 380. – P. 122231.

87. Zhang, Q. Excessive dietary sodium intake augments long-term risk of atrial fibrillation in older adults with hyperglycemia: A community-based prospective cohort study / Q. Zhang, Y. Guo, M. Li [et al.] // *Diabetes & Metabolism*. – 2023. – Vol. 49. – № 5. – P. 101475.
88. Крусь, Г. Н. Технология молока и молочных продуктов / Г. Н. Крусь, А. Г. Храмцов, З. В. Волокитина и др. // *КолосС*. – 2003. – С. 455.
89. ГОСТ 31534-2012. Творог зерненный. Технические условия. – Введ. 01.07.2013. – М.: Стандартинформ, 2014. – 6 с.
90. Твердохлеб, Г. В. Технология молока и молочных продуктов / Г. В. Твердохлеб, Г. Ю. Сажин, Р. И. Раманаускас // М.: ДеЛи принт. – 2006. – С. 616.
91. ГОСТ 32261-2013. Масло сливочное. Технические условия. – Введ. 01.07.2015. – М.: Стандартинформ, 2015. – 24 с.
92. Kocak, C. Ayran: microbiology and technology / C. Kocak, Y. K. Avsar // *Development and manufacture of yogurt and other functional dairy products* – ed. by F. Yildiz. – 2016. – P. 123–141.
93. Степанова, Л. И. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры / Л. И. Степанова // СПб: ГИОРД. – 1999. – Т. 1. – С. 384.
94. ГОСТ 31702-2013. Айран. Технические условия. – Введ. 01.07.2014. – М.: Стандартинформ, 2013. – 8 с.
95. Семенова, А. А. Айран – кисломолочный продукт / А. А. Семенова, А. А. Зубкова // *Spirit time*. – 2022. – № 2. – С. 11–12.
96. McElhatton, A. Modernization of Traditional Food Processes and Products // A. McElhatton, M. Missbah El Idrissi // *ISEKI-Food Series*. – 2016. – Vol. 11. – P 220.
97. Altay, F. A review on traditional Turkish fermented non-alcoholic beverages: Microbiota, fermentation process and quality characteristics / F. Altay, F. Karbancıoğlu-Güler, C. Daskaya-Dikmen [et al.] // *International Journal of Food Microbiology*. – 2013. – Vol. 167. – № 1. – P. 44–56.
98. Kocak, C. A comparative study on the production methods of ayran / C. Kocak, Y. K. Avsar, B. Tamuçay // *Gıda*. – 2006. – Vol. 31. – № 4. – P. 225–231.

99. Koksoy, A. Effects of water and salt level on rheological properties of ayran, a Turkish yoghurt drink / A. Koksoy, M. Kilic // *International Dairy Journal*. – 2003. – Vol. 13. – № 10. – P. 835–839.
100. Koksoy, A. Use of hydrocolloids in textural stabilization of a yoghurt drink, ayran / A. Koksoy, M. Kilic // *Food Hydrocolloids*. – 2004. – Vol. 18. – № 4. – P. 593–600.
101. Sanli, T. Effects of using transglutaminase on properties of ayran in traditional production of ayran / T. Sanli, E. Sezgin, E. Senel [et al.] // *GIDA*. – 2011. – Vol. 36. – № 4. – P. 217–224.
102. Ozunlu, B. T. The effect of different heat treatments of milk on quality of Ayran / B. T. Ozunlu, C. Kocak // *Gida – Journal of Food*. – 2010. – Vol. 35. – № 5. – P. 355–362.
103. Ozdemir, U. Influence of fermentation conditions on rheological properties and serum separation of ayran / U. Ozdemir, M. Kilic // *Journal of Texture Studies*. – 2004. – Vol. 35. – № 4. – P. 415–428.
104. Ozer, B. *Yogurt Bilimi ve Teknolojisi* / B. Ozer // *Sidas Yayinlari*. – 2006. – P. 488.
105. Celermajer, D. S. Excessive sodium intake and cardiovascular disease: A-salting our vessels / D. S. Celermajer, B. Neal // *Journal of the American College of Cardiology*. – 2013. – Vol. 61. – № 3. – P. 344–345.
106. Whelton, P. K. Sodium, blood pressure, and cardiovascular disease: Further evidence supporting the American Heart Association sodium reduction recommendations / P. K. Whelton, R. L. Sacco, E. M. Antman [et al.] // *Circulation*. – 2012. – Vol. 126. – № 24. – P. 2880–2889.
107. Mente, A. Associations of urinary sodium excretion with cardiovascular events in individuals with and without hypertension: a pooled analysis of data from four studies / A. Mente, M. O. Donnell, S. Rangarajan [et al.] // *Lancet*. – 2016. – Vol. 388. – P. 465.

108. Mente, A. Association of Urinary Sodium and Potassium Excretion with Blood Pressure / A. Mente, M. J. O'Donnell, S. Rangarajan [et al.] // *N. Engl. J. Med.* – 2014. – Vol. 371. – № 7. – P. 601–611.

109. Elliott, P. Nutritional factors in blood pressure / P. Elliott // *J. Hum. Hypertens.* – 1994. – Vol. 8. – № 8. – P. 595–601.

110. Meneely, G. R. Chronic sodium chloride toxicity: hypertension, renal and vascular lesions / G. R. Meneely, R. G. Tucker, W. J. Darby [et al.] // *Ann. Intern. Med.* – 1953. – Vol. 39. – № 5. – P. 991–998.

111. Meneely, G. R. Chronic sodium chloride toxicity: the protective effect of added potassium chloride / G. R. Meneely, C. O. Ball, J. B. Youmans // *Ann. Intern. Med.* – 1957. – Vol. 47. – № 2. – P. 263–273.

112. Tobian, L. Potassium reduces cerebral hemorrhage and death rate in hypertensive rats, even when blood pressure is not lowered / L. Tobian, J. Lange, K. Ulm [et al.] // *Hypertension.* – 1985. – Vol. 7. – № 3. – P. 110–114.

113. Tobian, L. Potassium protection against lesions of the renal tubules, arteries, and glomeruli and nephron loss in salt-loaded hypertensive Dahl S rats / L. Tobian, D. Macneill, M. Johnson [et al.] // *Hypertension.* – 1984. – Vol. 6. – № 2. – P. 170–176.

114. Khaw, K. T. Randomised double-blind cross-over trial of potassium on blood-pressure in normal subjects / K. T. Khaw, S. Thom // *Lancet.* – 1982. – Vol. 320. – № 8308. – P. 1127–1129.

115. Macgregor, G. A. Moderate potassium supplementation in essential hypertension / G. A. Macgregor, N. D. Markandu, S. J. Smith [et al.] // *Lancet.* – 1982. – Vol. 320. – № 8298. – P. 567–570.

116. Khaw, K.-T. Dietary Potassium and Stroke-Associated Mortality – A 12 Year Prospective Population Based Study / K.-T. Khaw, E. Barrett-Connor // *J. Hypertens.* – 1986. – Vol. 4. – № 6. – P. 794.

117. Мембранные элементы санитарного исполнения. Каталог продукции [Электронный ресурс] // АО «РМ Нанотех». Мембранные элементы для обратного осмоса «Мембраниум». – URL:

[https://www.membranium.com/pdf/product\\_catalog\\_sanitary\\_7\\_ru.pdf](https://www.membranium.com/pdf/product_catalog_sanitary_7_ru.pdf). (дата обращения: 17.10.2022).

118. Санитарный нанофльтрационный спиральный мембранный элемент SS-NF2-8038-F [Электронный ресурс] // RisingSun Membrane. – URL: <https://risingsunmem.ru/assets/files/ss-nf2-8038-f-specification.pdf> (дата обращения: 25.04.2023).

119. NF and RO spiral membranes [Электронный ресурс] // Alfa Laval. Heat transfer, separation, fluid handling. – URL: <https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/separation/membranes/spiral-membranes/nf-spiral/nf-and-ro-spiral-membranes-200000088-7-en-gb.pdf> (дата обращения: 10.08.2022).

120. Гавриш, А. В. Влияние износа нанофльтрационных мембран на очистку нанофльтрационного пермеата обратным осмосом / А. В. Гавриш, Г. С. Анисимов, В. А. Кравцов [и др.] // Материалы X (67-й) ежегодной НПК «Университетская наука – региону». Биоразнообразие, биоресурсы, вопросы биотехнологии и здоровье населения Северо-Кавказского региона. – Ставрополь: СКФУ. –2023. – С. 100–102.

121. Kravtsov, V. A. Variety of dairy ultrafiltration permeates and their purification in lactose production / V. A. Kravtsov, I. K. Kulikova, G. S. Anisimov [et al.] // IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. – 2021. – Vol. 677. – № 3 (032001).

122. Инструкция по эксплуатации мембранных элементов И-59/1 [Электронный ресурс] // АО «PM Нанотех». – URL: [https://www.membranium.com/media/upload/files/pdf/instrukciia\\_po\\_ekspluatatsii\\_membrannykh\\_elementov\\_serii\\_SNRO\\_SNNF\\_SNUF\\_Membranium.pdf](https://www.membranium.com/media/upload/files/pdf/instrukciia_po_ekspluatatsii_membrannykh_elementov_serii_SNRO_SNNF_SNUF_Membranium.pdf). (дата обращения: 17.10.2022).

123. Begoin, L. Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration / L. Begoin, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer // Desalination. – 2006. – Vol. 192. – № 1–3. – P. 25–39.

124. Regula, C. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review / C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart [et al.] // *Water Research*. – 2014. – Vol. 56. – P. 325–365.

125. Robinson, S. Ageing of membranes for water treatment: Linking changes to performance / S. Robinson, S. Z. Abdullah, P. Berube [et al.] // *J. of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 503. – P. 177–187.

126. Simon, A. Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes / A. Simon, L. D. Nghiem, P. Le-Clech [et al.] // *J. of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 340. – № 1–2. – P. 16–25.

127. Tsehaye, M. T. Stability of polyethersulfone membranes to oxidative agents: A review / M. T. Tsehaye, S. Velizarov, B. Van der Bruggen // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – Vol. 157. – P. 15–33.

128. Kwon, Y.-N. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes / Y.-N. Kwon, J. O. Leckie // *J. of Membrane Science*. – 2006. – Vol. 283. – № 1–2. – P. 21–26.

129. Arkhangelsky, E. Hypochlorite cleaning causes degradation of polymer membranes / E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, N. V. Gitis // *Tribology Letters*. – 2007. – Vol. 28. – № 2. – P. 109–116.

130. Antony, A. Degradation of polymeric membranes in water and wastewater treatment / A. Antony, G. Leslie // *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*. – 2011. – P. 718–745.

131. Aladwani, S. H. Performance of reverse osmosis based desalination process using spiral wound membrane: Sensitivity study of operating parameters under variable seawater conditions / S. H. Aladwani, M. A. Al-Obaidi, I. M. Mujtaba // *Clean Eng. Technology*. – 2021. – Vol. 5. – P. 100284.

132. Field, R. W. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications / R. W. Field, G. K. Pearce // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 164. – № 1–2. – P. 38–44.

133. Cortes-Francisco, N. Molecular characterization of dissolved organic matter through a desalination process by high resolution mass spectrometry / N. Cortes-Francisco, J. Caixach // *Environ. Sci. Technology*. – 2013. – Vol. 47. – № 17. – P. 9619–9627.
134. Kloppmann, W. Isotope and ion selectivity in reverse osmosis desalination: Geochemical tracers for man-made freshwater / W. Kloppmann, A. Vengosh, C. Guerrot [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – Vol. 42. – № 13. – P. 4723–4731.
135. Shamel, M. M. Drinking water from desalination of seawater: Optimization of reverse osmosis system operating parameters / M. M. Shamel, O. T. Chung // *Journal of Engineering Science and Technology*. – 2006. – Vol. 1. – № 2. – P. 203–211.
136. Blatt, W. F. Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences, and Control Techniques / W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels [et al.] // *Membrane Science and Technology*. – 1970. – P. 47–97.
137. Dinelli, E. Comparative study between bottled mineral and tap water in Italy / E. Dinelli, A. Lima, S. Albanese [et al.] // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2012. – Vol. 112. – P. 368–389.
138. Termine, J. D. Calcium phosphate formation in vitro: II. Effects of environment on amorphous-crystalline transformation / J. D. Termine, R. A. Peckauskas, A. S. Posner // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 1970. – Vol. 140. – № 2. – P. 318–325.
139. Suarez, A. UHT condensate recovery by reverse osmosis: A pilot-plant study / A. Suarez, T. Fidalgo, M. A. Berdasco [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53. – № 39. – P. 15237–15244.
140. Patterson, K. Y. The mineral content of tap water in United States households / K. Y. Patterson, P. R. Pehrsson, C. R. Perry // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2013. – Vol. 31. – № 1. – P. 46–50.
141. Jeong, K. Modeling and evaluating performance of full-scale reverse osmosis system in industrial water treatment plant / K. Jeong, M. Son, N. Yoon [et al.] // *Desalination*. – 2021. – Vol. 518. – P. 115289.

142. Marangou, V. S. First desalination plant in Cyprus – product water aggressivity and corrosion control / V. S. Marangou, K. Savvides // *Desalination*. – 2001. – Vol. 138. – № 1–3. – P. 251–258.

143. Cinitha, A. An overview of corrosion and experimental studies on corroded mild steel compression members / A. Cinitha, P. K. Umesha, N. R. Iyer // *KSCE Journal of Civil Engineering*. – 2014. – Vol. 18. – № 6. – P. 1735–1744.

144. Chianese, A. Industrial Crystallization Process Monitoring and Control / A. Chianese, H. J. Kramer // *Industrial Chemistry*. – 2012. – P. 252.

145. Singh, P. C. Evaluation of in-line sensors for prediction of soluble and total solids/moisture in continuous processing of fruit juices / P. C. Singh, S. Bhamidipati, R. K. Singh // *Food Control*. – 1996. – Vol. 7. – № 3. – P. 141–148.

146. Гавриш, А. В. Исследование осадкообразования в ретентате при обратноосмотической очистке НФ пермеата молочного сырья / А. В. Гавриш, Д. С. Мамай // *Материалы XI (68-й) ежегодной НПК «Университетская наука – региону». Биоразнообразие, биоресурсы, вопросы биотехнологии и здоровье населения Северо-Кавказского региона*. – Ставрополь: СКФУ. – 2024. – С. 218–222.

147. Liang, J. Impact of flow rate on corrosion of cast iron and quality of remineralized seawater reverse osmosis (SWRO) membrane product water / J. Liang, A. Deng, R. Xie [et al.] // *Desalination*. – 2013. – Vol. 322. – P. 76–83.

148. Гавриш, А. В. Коррозионная активность пермеата обратного осмоса молочного происхождения по отношению к пищевой нержавеющей стали / Гавриш А. В., Д. С. Мамай // *Материалы национальной с международным участием НПК «Инновационные направления развития в образовании, экономике, технике и технологиях»*. – Ставрополь. – 2025. – С. 405–407.

149. Гавриш, А. В. Микробиологическая стабильность пермеата нанофильтрации, очищенного обратным осмосом / А. В. Гавриш, В. А. Кравцов, Г. С. Анисимов, М. Е. Косенко, Д. С. Мамай // *Молочная промышленность*. – 2025. – №2. – С. 78–83.

150. Teh, K. H. Biofilms in the Dairy Industry / K. H. Teh, S. Flint, J. Brooks [et al.] // *Society of Dairy Technology* – 2015. – P. 288.

151. Ryu, J-H. Attachment and biofilm formation on stainless steel by *Escherichia coli* O157:H7 as affected by curli production / J-H. Ryu, H. Kim, J. F. Frank [et al.] // *Let. Appl. Microbiol.* – 2004. – Vol. 39. – № 4. – P. 359–362.
152. Seale, B. Overview of the problems resulting from biofilm contamination in the dairy industry / B. Seale, P. Bremer, S. H. Flint [et al.] // *Biofilms in the Dairy Industry.* – 2015. – P. 49–64.
153. МР 4.2.0220-20. Методы санитарно-бактериологического исследования микробной обсемененности объектов внешней среды. Методические рекомендации. – утв. Роспотребнадзором, 04.12.2020. – 15 с. – Текст: непосредственный.
154. Gaucheron, F. The minerals of milk / F. Gaucheron // *Reproduction Nutrition Development.* – 2005. – Vol. 45. – № 4. – P. 473–483.
155. Drewnowski, A. The feasibility of meeting the WHO guidelines for sodium and potassium: A cross-national comparison study / A. Drewnowski, C. D Rehm, M. Maillot [et al.] // *BMJ Open.* – 2015. – Vol. 5. – № 3. – P. 1–6.
156. Voronina, O. A. Mineral composition of cow milk – A mini review / O. A. Voronina, N. V. Bogolyubova, S. Yu. Zaitsev // *Agricultural biology.* – 2022. – Vol. 57. – № 4. – P. 681–693.
157. Liu, L. Novel strategy for effective selection of characteristic spectra of milk minerals / L. Liu, Z. Yang, G. Xu [et al.] // *Food Science and Technology.* – 2025. – P. 117779.
158. Сепанец, К. Potassium Chloride-Based Salt Substitutes: A Critical Review with a Focus on the Patent Literature / К. Сепанец, S. Vugrinec, T. Cvetkovic [et al.] // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* – 2017. – Vol. 16. – № 5. – P. 881–894.
159. ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции» / принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 9 октября 2013 г. № 67.
160. Wu, T. Temperature-dependent metabolic interactions between *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* in milk fermentation: Insights from gas chromatography-ion mobility spectrometry

metabolomics / T. Wu, S. Guo, L.-Y. Kwok [et al.] // *J. Dairy Sci.* – 2025. – Vol. 108. – № 1. – P. 242–256.

161. Musa, H. Salt-adapted moulds and yeasts: Potentials in industrial and environmental biotechnology / H. Musa, F. Kasim, A. Gunny [et al.] // *Process Biochem.* – 2018. – Vol. 69. – P. 33–44.

162. Breuer, U. *Debaryomyces hansenii* – An extremophilic yeast with biotechnological potential / U. Breuer, H. Harms // *Yeast.* – 2006. – Vol. 23. – № 6. – P. 415–437.

163. ГОСТ Р 52054–2023. Молоко коровье сырое. Технические условия. – Введ. 13.09.2023. – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 9 с.

164. Rodgers, S. Value adding with functional meals / S. Rodgers // *Food Service Technology.* – 2004. – Vol. 4. – № 4. – P. 149–158.

165. Jo, J. If it's healthy, it's tasty and expensive: Effects of nutritional labels on price and taste expectations / J. Jo, J. L. Lusk // *Food Quality and Preference.* – 2018. – Vol. 68. – 332–341.

166. Anand, S. Development and control of bacterial biofilms on dairy processing membranes / S. Anand, D. Singh, M. Avadhanula [et al.] // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* – 2014. – Vol. 13. – № 1. – P. 18–33.

167. Ng, K. Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review / K. Ng, M. Haribabu, D. J. E. Harvie [et al.] // *Journal of Membrane Science.* – 2017. – Vol. 523. – P. 144–162.

## Приложение А

## Патент на изобретение № 2827192

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2827192**

**Способ получения технической воды из  
наночелнонрационноро пермеата молочноо сырра**

Патентообладатель: *Акционерное общество "Молочный комбинат "Ставропольский" (RU)*

Авторы: *Гавриш Алексей Викторович (RU), Кравцов Виталий Александрович (RU), Анисимов Георгий Сергеевич (RU)*

Заявка № **2024112586**

Приоритет изобретения **08 мая 2024 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **23 сентября 2024 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **08 мая 2044 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 0692e7e1ac300b154f2401670acc2026  
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

*Ю.С. Зубов*



## Приложение Б

## Технические условия. Айрана с добавлением минеральных веществ молока

Акционерное общество «Молочный комбинат «Ставропольский»  
(АО «МКС»)

ОКПД 2 10.51.52.170

ОКС 67.100.10 (Группа Н17)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
Акционерного общества  
«Молочный комбинат  
«Ставропольский»  
канд. техн. наук

  
«15» 09 2025 г.



## АЙРАН С ДОБАВЛЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ МОЛОКА

Технические условия  
ТУ 10.51.52-130-00437062-2025  
(вводятся впервые)

Дата введения в действие –  
15.09.2025г.

РАЗРАБОТАНО:

Инженер-технолог технологического  
отдела АО «МКС»

  
личная подпись \_\_\_\_\_ Гавриш А.В.

г. Ставрополь  
2025

**Приложение В**

**Технические условия. Продукт переработки молока безбелковый.  
Обратноосмотический ретентат**

Акционерное общество «Молочный комбинат «Ставропольский»  
(АО «МКС»)

ОКПД 2 10.51.56.490

ОКС 67.100.10 (Группа Н17)

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
Акционерного общества  
«Молочный комбинат  
«Ставропольский»  
канд. техн. наук

*С. В. Анисимов*  
«15» \_\_\_\_\_ 2025 г.



**ПРОДУКТ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОКА БЕЗБЕЛКОВЫЙ.  
ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИЙ РЕТЕНТАТ**

Технические условия  
ТУ 10.51.56-129-00437062-2025  
(вводятся впервые)

Дата введения в действие –  
15.09.2025г.

РАЗРАБОТАНО:  
Инженер-технолог технологического  
отдела АО «МКС»

*Гавриш*  
личная подпись

Гавриш А.В.

г. Ставрополь  
2025

## Приложение Г

**Технологический регламент на производство воды из продуктов мембранной обработки молочного сыря**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Северо-Кавказский федеральный университет»  
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и исследовательской работе

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»  
каф. физ.-мат. наук

/А.А. Алиханов

« 4 ноября » 2024 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**

на производство воды из продуктов мембранной обработки молочного сыря

ТР 10.51.56.490-014-02067965-2024

Срок действия регламента до «04» ноября 2025 г.

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор  
АО «Молочный комбинат  
«Ставропольский»

С.В. Анисимов

« 4 ноября » 2024 г.

РЕКОМЕНДОВАНО

к утверждению  
Председатель технологической  
комиссии

И.А. Евдокимов

« 4 ноября » 2024 г.

г. Ставрополь, 2024



«11» декабря 2024 г. проверила факт изготовления объектов испытаний.

**1 Комиссии предъявлены:**

1.1 Партия воды из продуктов мембранной обработки молочного сырья ТР 10.51.56.490-014-02067965-2024 (далее - Объекты испытаний) в количестве 19 950 кг.

1.2 Технологический регламент на производство воды из продуктов мембранной обработки молочного сырья ТР 10.51.56.490-014-02067965-2024.

**2 Комиссия провела проверку соответствия объектов испытаний:**

– Техническим требованиям по количеству выработанного продукта.

**3 В результате проверки установлено:**

3.1 Объекты испытаний в количестве 19 950 кг изготовлены АО «Молочный комбинат «Ставропольский» при проведении приемочных испытаний технологии «11» декабря 2024 г. в соответствии с ТР 10.51.56.490-014-02067965-2024 в количестве, установленном Техническими требованиями.

3.2 Объекты испытаний соответствуют:

– Техническим требованиям по количеству выработанного продукта;














**4 Вывод**

Объекты испытаний пригодны для проведения приемочных испытаний.

председатель

члены комиссии

секретарь комиссии

 Н. Н. Салыгина  
 Л. Е. Давыдянц  
 И. А. Зангиева  
 А. А. Никитин  
 Т. В. Сидорова  
 А. В. Рудковский  
 Л. С. Труфанова  
 В. Г. Медведева  
 О. В. Медведев  
 М. А. Жилина  
 Г. В. Бурцев  
 А. А. Везирян  
 А. В. Рудковский

## Приложение Е

### Акт приемочных испытаний

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
АО «Молочный комбинат  
«Ставропольский»  
канд. техн. наук

С. В. Анисимов

«12» декабря 2024 г.

АКТ

приёмочных испытаний

технологического процесса получения воды из продуктов мембранной обработки  
молочного сырья

ТР 10.51.56.490-014-02067965-2024

Соглашение от 07.04.2022 г. №075-11-2022-021

№ 2 от «12» декабря 2024 г.

г. Ставрополь

Комиссия, назначенная приказом АО «Молочный комбинат «Ставропольский» №129 от  
01.10.2024 г., в составе:

председатель	Главный технолог	Наталья Николаевна Сальгина
члены комиссии	Начальник производственного цеха № 1	Левон Ервандович Давыдянц
	Начальник производственно- технологической лаборатории	Ирина Александровна Зангиева
	Начальник цеха производства творога и творожных изделий	Андрей Александрович Никитин
	Начальник лаборатории МИиС	Татьяна Владимировна Сидорова
	Начальник цеха по производству лактолозы	Александр Владимирович Рудковский
	Зам. генерального директора по внешним связям	Людмила Сергеевна Труфанова
	Начальник цеха по производству мороженого	Валентина Григорьевна Медведева
	Главный инженер	Олег Владимирович Медведев
	Начальник цеха по розливу молочной продукции	Марина Анатольевна Жилина
	Начальник цеха по производству сухих молочных продуктов	Геннадий Викторович Бурцев
секретарь комиссии	Начальник производственного цеха №2	Андрей Аршавинович Везирян
	Начальник цеха по производству лактолозы	Александр Владимирович Рудковский

в период с 11 декабря 2024 г. по 12 декабря 2024 г. рассмотрела результаты приёмочных испытаний технологического процесса получения воды из продуктов мембранной обработки молочного сырья ТР 10.51.56.490-014-02067965-2024 (далее – объект испытаний).

### **1 Комиссией установлено:**

- 1.1 Место проведения испытаний: АО «Молочный комбинат «Ставропольский».
- 1.2 Испытания проведены по Программе и методикам 10.51.56.490-014-02067965-2024 -ПМ2.
- 1.3 Программа приёмочных испытаний выполнена полностью.
- 1.4 Объект испытаний и его техническая документация выдержали приёмочные испытания по Программе и методикам 10.51.56.490-014-02067965-2024 -ПМ2.

### **2 Выводы**

- 2.1 Объект испытаний и его техническая документация соответствуют Техническим требованиям.
- 2.2 Разработанный объект испытаний по техническому уровню является конкурентоспособным, в том числе в патентно-правовом аспекте.
- 2.3 Разработанная техническая документация, в том числе проект ТУ, пригодна для промышленного производства и реализации продукции.
- 2.4 Утверждение настоящего акта означает окончание разработки, прекращение действия Технических требований, согласование представленной технологической документации, включая проект ТУ.

### **3 Замечания и рекомендации**


- 3.1 Присвоить рабочей технологической документации ТР 10.51.56.490-014-02067965-2024 литеру «О<sub>1</sub>».
- 3.2 Рекомендации о дальнейшем использовании опытной партии объекта испытаний, изготовленной в процессе испытаний технологического процесса: опытную партию объекта испытаний передать организации-получателю субсидии и использовать на производственные нужды

Приложения:


- протокол от 11.12.2024 № 1 испытания по пп. № 4.1, 4.2;
- протокол от 11.12.2024 № 2 испытания по пп. № 4.3, 4.4, 4.5;
- протокол от 11.12.2024 № 3 испытания по п. № 4.6;


- протокол от 11.12.2024 № 6 испытания по п. № 4.9;
- протокол от 11.12.2024 № 7 испытания по п. № 4.10;
- протокол от 11.12.2024 № 8 испытания по п. № 4.11;
- протокол от 11.12.2024 № 9 испытания по п. № 4.12 Программы и методики приемочных испытаний 10.51.56.490-014-02067965-2024-ПМ2

председатель

 Н. Н. Салыгина


члены комиссии


 Л. Е. Давыдянц

 И. А. Зангисева

 А. А. Никитин


 Т. В. Сидорова


 А. В. Рудковский


 Л. С. Труфанова

 В. Г. Медведева


 О. В. Медведев

 М. А. Жилина

 Г. В. Бурцев

 А. А. Везирян

секретарь комиссии

 А. В. Рудковский

## Приложение Ж

### Акт опытно-производственной выработки айрана

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
**“МОЛОЧНЫЙ КОМБИНАТ  
 “СТАВРОПОЛЬСКИЙ”**  
 (АО “МКС”)  
 355037, Россия, Ставропольский край,  
 г. Ставрополь, ул. Доваторцев, 36.  
 Тел. (865-2) 24-70-95 (приемная)  
 Факс (865-2) 24-94-44  
 Тел\факс (865-2) 24-72-24 (отдел по работе  
 с клиентами)  
 E-mail: mokostav@mail.ru



**БАНКОВСКИЕ РЕКВИЗИТЫ:**  
 Р\сч 40702810360000100213  
 К\сч 30101810907020000615  
 Банк: ОТДЕЛЕНИЕ №5230  
 Сбербанка России г. Ставрополь  
 БИК 040702615  
 ОКПО 00437062, КПП 263501001,  
 ОГРН 1022601963636,  
 ИНН 2635001184

#### АКТ

опытно-производственных испытаний технологического процесса  
 изготовления айрана с добавлением обратноосмотического ретентата

Комиссия в составе:

- начальник технологического отдела, канд. техн. наук Анисимов Г. С.;
- главный технолог Салыгина Н. Н.;
- ведущий инженер-технолог НИЛ МиФИ, канд. техн. наук Золоторева М. С.;
- инженер-технолог НИЛ МиФИ, канд. техн. наук Кравцов В. А.

составила настоящий акт о том, что в период с 13 по 14 декабря 2024 г. была проведена опытно-производственная выработка партии айрана с 50 % заменой поваренной соли на обратноосмотический ретентат, содержащий минеральные вещества молока.

Айран вырабатывали в рамках опытно-производственных испытаний по рецептуре на 160 кг продукта:

Наименование сырья	Расход сырья, кг
Молоко (массовая доля жира 0,05 %)	77,95
Сливки (массовая доля жира 33 %)	10,06
ОО ретентат (массовая доля сухих веществ 3,0 %)	25,60
Вода	45,95
Соль поваренная	0,43

Указанные ингредиенты смешивали, после чего полученную смесь подогревали до 60 °С, гомогенизировали при давлении 15 МПа и пастеризовали при температуре 93 °С с выдержкой 20 с, затем охлаждали до 33±1 °С. Заквашивание осуществляли внесением сухой закваски microMILK KF 85/1 в количестве 17 ед. Смесь перемешивали в течение 15 мин. Процесс

сбраживания проводили при температуре 32 °С в течение 10 ч. Розлив сброженного напитка выполняли при постоянном перемешивании при температуре 17–18 °С в ПЭТ-бутылки объемом 0,33 л. Готовый продукт охлаждали до 4–6 °С.

Готовый продукт имел следующие органолептические и физико-химические показатели.

Показатель	Значение
Внешний вид и консистенция	Однородная, с нарушенным сгустком. Допускается отделение сыворотки
Вкус и запах	Чистые, кисломолочные, с солоноватым привкусом, характерным для данного продукта
Цвет	Молочно-белый, равномерный по всей массе
Массовая доля белок, %	1,6
Массовая доля жира, %	2,1
Титруемая кислотность, °Т.	80

По итогам проведенных опытно-производственных испытаний была проведена дегустация готового продукта.

Заключение комиссии:

– опытная партия «Айран с добавлением обратноосмотического ретентата» по органолептическим и физико-химическим показателям признана соответствующей установленным требованиям проекта ТУ «Айран с добавлением минеральных веществ молока»;

– принято решение о целесообразности внедрения данной технологии в промышленное производство.

Члены комиссии:

Начальник технологического отдела

канд. техн. наук.


 Анисимов Г. С.

Главный технолог

 Салыгина Н. Н.

Ведущий инженер-технолог НИЛ МиФИ,

канд. техн. наук

 Золоторева М. С.

Инженер-технолог НИЛ МиФИ,

канд. техн. наук

 Кравцов В. А.

## Приложение И

## Протокол лабораторных исследования промышленного ОО пермеата

Муниципальное унитарное предприятие «ВОДОКАНАЛ» города Ставрополя  
(МУП «ВОДОКАНАЛ»)  
Юридический адрес: 355000, Ставропольский край, г. Ставрополь, ул. Ленина, 456

Испытательная лаборатория по контролю качества питьевой воды  
Адрес места осуществления деятельности: 355029, Ставропольский край, г. Ставрополь,  
ул. Ленина, 456, литер Т  
тел. 8(8652)562-962, факс 8(8652)956-477, vodokanal@water26.ru



УТВЕРЖДАЮ  
Начальник ИЛККПВ  
*Л.Д.Кобзева*  
« 08 » июля 20 24 г.

ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 075-2024  
от 08.07.2024

Наименование и контактные данные заказчика: МУП «ВОДОКАНАЛ», vodokanal@water26.ru  
Юридический адрес заказчика: 355000, Ставропольский край, г. Ставрополь, ул. Ленина, 456  
Фактический адрес заказчика: 355000, Ставропольский край, г. Ставрополь, ул. Ленина, 456  
Наименование образца испытаний: Образец воды  
Место отбора: г. Ставрополь, ул. Доваторцев 36, ОО «Пермеат 1»  
Основание на проведение исследований: заявление № 11669 от 10.04.2024г  
Акт приема-передачи пробы: № 02 от 03.07.2024  
Дата и время:  
Отбора пробы: дата: 03.07.2024 время 03.00ч  
Поступления пробы в лабораторию: дата 03.07.2024 время 09.20ч  
Шифр пробы: 02/5909.П/07.2024  
Выполнение измерений: дата/период 03.07.2024 – 08.07.2024  
Дополнительные сведения: -

## Протокол лабораторных исследований № 075-2024 от 08.07.2024

Шифр пробы

02/5909.П/07.2024

САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ					
Определяемые показатели	Единицы измерения	Нормативы (предельно допустимые концентрации (ПДК)), не более	НД на методы исследования	Результаты исследований	Погрешность измерения ( $\Delta$ ) при $P=0,95$ / Расширенная относительная неопределенность ( $U$ ) при $k=2$
1	2	3	4	5	6
Мутность	ЕМФ	н/н (не нормируется)	ПНД Ф 14.1:2:3:4.213-05 (изд.2019)	0,00*	$\pm 0,00/-$
Окисляемость перманганатная	мг/дм <sup>3</sup>	5,0	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 (изд. 2012)	8,00	$\pm 1,60/-$
Аммоний	мг/дм <sup>3</sup>	2,0	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 (изд.2011)	9,57*	$-\pm 1,34$
Кальций (Ca)	мг/дм <sup>3</sup>	н/н (не нормируется)	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 (изд.2011)	1,95	$-\pm 0,39$
Сульфаты (сульфат-ион)	мг/дм <sup>3</sup>	500	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (изд. 2013)	0,98*	$-\pm 0,10$
Хлориды	мг/дм <sup>3</sup>	350	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (изд. 2013)	144,85*	$-\pm 14,49$
Фосфаты (фосфат-ионы)	мг/дм <sup>3</sup>	3,5	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (изд. 2013)	0,86*	$-\pm 0,17$
Железо (Fe)	мг/дм <sup>3</sup>	0,3	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (изд. 2020)	менее 0,01**	-/-
Цинк (Zn)	мг/дм <sup>3</sup>	5,0	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (изд. 2020)	менее 0,005**	-/-
Медь (Cu)	мг/дм <sup>3</sup>	1,0	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (изд. 2020)	менее 0,01**	-/-
Марганец	мг/дм <sup>3</sup>	0,1	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (изд. 2020)	менее 0,01**	-/-
Алюминий	мг/дм <sup>3</sup>	0,2	ПНД Ф 14.1:2:4.181-02 (изд. 2010)	менее 0,01**	-/-
БПК <sub>5</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	2	РД. 52.24.420-2019 (изд. 2020)	7,97*	$\pm 2,23/-$
Сухой остаток	мг/дм <sup>3</sup>	1000	ПНД Ф 14.1:2:4.114-97 (изд. 2011)	395*	$-\pm 35,55$

Примечание: \* - результат измерений представлен в виде среднего арифметического результата двух параллельных определений;

\*\* - менее диапазона определения в области аккредитации.

Лицо, ответственное за оформление данного протокола: химик-аналитик

должность

Губина В.А.

ФИО

подпись

Конец протокола

Общее количество страниц: 2    страница: 2

Настоящий протокол характеризует исключительно исследованные пробы. Протокол не может быть частично воспроизведен без письменного согласия ИЛККПВ

## Приложение К

### Бланки опроса для органолептического теста

#### Тест 1.

Айран – Органолептический тест 1

Дата \_\_\_\_\_

Фамилия \_\_\_\_\_

1. Расположите номера образцов 1–5 по возрастанию солености:

самый пресный	солонее	солонее	самый солёный
------------------	---------	---------	------------------

2. Номер образца с самой приемлемой соленостью:

самый приятный
-------------------

3. Отметьте галочкой образцы, в которых присутствуют посторонние привкусы:

Привкус	Горький	Метал- лический	Химический	Минеральный
1				
2				
3				
4				

## Тест 2.

Дата \_\_\_\_\_

Фамилия \_\_\_\_\_

Попробуйте **образец А**. Отметьте галочкой, если в образце присутствует привкус:

Горький	Металлический	Химический	Минеральный

Попробуйте **образец В**. Отметьте галочкой, если в образце присутствует привкус:

Горький	Металлический	Химический	Минеральный

Попробуйте **образец С**. Отметьте галочкой, если в образце присутствует привкус:

Горький	Металлический	Химический	Минеральный

Попробуйте **образец D**. Отметьте галочкой, если в образце присутствует привкус:

Горький	Металлический	Химический	Минеральный

Вставьте в клетки образцы по возрастанию солености:

Самый пресный	Солонее	Солонее	Самый соленый
---------------	---------	---------	---------------

Отметьте образец с наиболее привлекательным вкусом:

A	B	C	D
---	---	---	---