



Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek
és Gépek Tanszék

**BORÁSZATI TERMÉKEK ALTERNATÍV
HASZNOSÍTÁSA MEMBRÁNTECHNIKA
SEGÍTSÉGÉVEL**

Doktori (PhD) értekezés

Készítette: Kiss István

Témavezető: Dr Vatai Gyula

Budapest

2006

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Fekete András
Egyetemi Tanár, DSc
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar
Fizika-Automatika Tanszék

Témavezető: Dr. Vatai Gyula
Egyetemi Tanár, CSc
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek elegett tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés nyilvános vitára bocsájtható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács 2006 november 28 -i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke
Fekete András

Tagjai
Hoschke Ágoston
Bene Zsuzsanna
Urbán András
Korány Kornél

Opponensek
Hodúr Cecília
Kállay Miklós

Titkár
Bene Zsuzsanna

JELMAGYARÁZAT

$A_{eredeti}$	betáplált borhoz tarozó kromatogramcsúcs alatti terület	mm^2
A_p	szűrlethez tarozó kromatogramcsúcs alatti terület	mm^2
\dot{A}	az egységár	Ft
A, B, C AB, AC, BC	a beállított paraméterek együtthatói interakciós tagok	-
\dot{A}_t	az acéltartály m^3 -enkénti egységára	Ft/ m^3
B	permeabilitási együttható	L/(m^2 hbar)
BK_{mem}	a membrán beruházási költsége	Ft/év
BK_{mem}	membránmodul beruházási költsége	Ft/év
BK_{tart}	a tartály telepítési költsége	Ft/év
c	koncentráció	-
c_b	főtömeg koncentráció	-
$c_{eredeti}$	az eredeti bor adott összetevőjének koncentrációja	-
c_f	betáplálási koncentráció	-
c_g	gélréteg koncentráció	-
c_m	membrán melletti koncentráció	-
c_{must}	a must átlagos fajhője	kJ/KgK
c_p	szűrlet koncentráció	-
c_r	sűrítmény koncentráció	-
D	diffúziós tényező	m^2/s
$\Delta\pi$	ozmotikus nyomáskülönbség	bar
$e\dot{a}_{h\acute{o}cs}$	a hőcserélő egységára m^2 -re vetítve	Ft/ m^2
$e\dot{a}_v$	a villamos energia egységára	Ft/kWh
$e\dot{a}_v$	a víz egységára	Ft/ m^3
F	membrán felület	m^2
f	sűrítési arány	-
f_i^0	faktor alapszintje	-
f_i	i-edik faktor	-
i	a célfüggvények száma	-
J	permeatum fluxus	L/(m^2 h)
k	hőátbocsátási tényező	W/ m^2 K
K	a bevezetett regressziós konstans	-
L1	a bepárolni kívánt mennyiség	kg
L2	a sűrítmény mennyisége	kg
N	kísérleti terv pontjainak (beállításainak) száma	-
P	nyomás	bar

p	valószínűségi faktor	-
q_m	a napi teljesítmény (permeátum)	L/h
Q	térfogatáram	L/h
Q^*	közölt hő	KJ
Q_i^*	az i-edik célfüggvény	-
$Q_{opt\ i}$	az i-edik célfüggvény saját optimuma	-
Q_{rec}	Recirkulációs térfogatáram	L/h
R	membrán visszatartás	-
r	Célparaméter	-
R'	az egyetemes gázállandó	KJ/kmol K
$R^{(k+1)}$	az előző pontbeli függvényérték	-
R^*	Célparaméter	-
R_F	eltömődésből adódó ellenállás	Pas/m
R^k	az utolsó pontbeli függvényérték	-
R_M	membrán ellenállás	Pas/m
R_p	polarizációs réteg ellenállás	Pas/m
$r_{t=50^\circ C}$	víz párolgáshője 50°C-on	kJ/kg
t	szűrési idő	sec
T	hőmérséklet	°C
T_{a1} és T_{a2}	amortizációs idők	Év
$T_{be,must}$	a hőcserélőbe lépő must hőmérséklete	°C
$T_{ki,must}$	a hőcserélőből kilépő must hőmérséklete	°C
$T_{ki,víz}$	a hőcserélőbe lépő must hőmérséklete	°C
$T_{ki,víz}$	a hőcserélőből kilépő must hőmérséklete	°C
$u_{(i)}$	irányító változók összessége	-
$V_{eredeti}$	az eredeti bor térfogata	m ³
V_f	betáplálási térfogat	m ³
V_{napi}	a napi besűrítendő mennyiség	m ³
V_p	szűrlet térfogat	m ³
W	elpárologtatni kívánt víz mennyisége	kg
w_i	az i-edik célfüggvény súlyozása	-
x_0	bemenő jellemzők összessége	-
x_1	állapotváltozók	-
Y	kihozatal	-
Z	elméleti regressziós függvény	-
$\lambda_{acél}$	acél hővezetési tényezője	W/mK
δ	hidrodinamikai határreteg vastagsága	m
Δc	a membrán két oldalán lévő koncentrációk különbsége	-
ΔP_{TM}	transzmembrán nyomásesés	bar
ΔT_{must}	a must be és kilépő hőmérsékletkülönbsége	°C

$\Delta T_{\text{v}\acute{\text{i}}\text{z}}$	a hűtővíz be és kilépő hőmérsékletkülönbsége	°C
ε	az eltérés határértéke	-
η	dinamikai viszkozitás	Pas
Θ	amortizáció	év
Θ_t	a tartály amortizációja	év
ΣBK	az összes beruházási költség	Ft/év
$\Sigma\text{ÖK}$	az összes költség	Ft/év
$\Sigma\text{ÜK}$	az összes üzemeltetési költség	Ft/év
τ	a napi üzemeltetési órák száma	h
τ'	a működési idő	óra/év

Tartalomjegyzék

Jelmagyarázat

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. Történekművelet.....	3
2.2. A must összetétele.....	4
2.2.1. A must szénhidrátjai.....	4
2.2.2. Polifenolok csoportosítása.....	5
2.3. A must tartósítása.....	7
2.3.1. Kémiai eljárások.....	8
2.3.2. Fizikai eljárások.....	9
2.3.3. A bepárlás és annak problémái.....	10
2.4. Bor összetétele.....	11
2.5. Borpiaci szempontok.....	18
2.6. Kormányzati szabályok és EU rendeletek.....	21
2.7. Membránműveletek.....	23
2.7.1. Membrán műveletek csoportosítása.....	23
2.7.2. Membrán jellemzők.....	24
2.7.3. Membránszűrés.....	24
2.7.4. A fordított ozmózis (RO) és a nanoszűrés (NF).....	27
2.7.5. Membránszűrési folyamatok modellezése.....	28
2.7.6. Alkalmazott membránok.....	32
2.8. Membrános sűrítési kísérletek.....	33
3. Kísérleti célkitűzések.....	35
4. Kísérleti anyagok és módszerek.....	36
4.1. Mustsűrités.....	36
4.1.1. Kísérlet menete.....	37
4.1.2. Készülék.....	38
4.2. Borsűrités.....	39
4.2.1. Kiindulási anyagok és vizsgált membránok jellemzői.....	39
4.2.2. A méréshez használt készülékek.....	40
4.2.3. Vizsgált paraméterek és alkalmazott módszerek.....	41
4.2.4. Membrán szkrinelés (screening).....	46
4.2.5. Ipari membrán vizsgálata.....	47

4.3. Kísérletterv.....	48
4.4 Optimálási módszerek.....	50
4.4.1. A dinamikus programozás alapfogalmai.....	51
4.4.2. A dinamikus programozás megvalósítása.....	52
5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük.....	56
5.1. Mustsűrítés.....	56
5.1.1. Mért adatok, lefutási görbék.....	56
5.1.2. Regressziós összefüggések.....	60
5.1.3. Optimum meghatározása.....	62
5.1.4. Permeabilitási együttható meghatározása és méretnövelés... 65	
5.1.5. A kételemű (RO+NF) mustsűrítő rendszer optimumának meghatározása dinamikus programozással	68
5.1.6. Költségbecslés.....	77
5.1.7. A membránszűrés és a bepárlás gazdasági összehasonlítása..	79
5.2. Borsűrítés.....	83
5.2.1. A megfelelő membrán kiválasztása.....	83
5.2.2. Ipari membrán vizsgálat.....	88
5.2.3. XN45 membrán teljeskörű elemzése.....	90
5.2.4. Rezveratrol vizsgálat.....	96
5.2.5. Bor típus hatásai.....	100
5.2.6. Sűrítési folyamat modellezése.....	102
5.2.7. Költségbecslés.....	103
6. Új tudományos eredmények.....	105
7. Következtetések.....	108
8. Összefoglalás.....	111
Felhasznált irodalom	
Mellékletek	

1. BEVEZETÉS

A bor, mint kultikus elem végigkíséri az emberiség történetét a kezdetektől napjainkig. Kiemelt szerepe még az ókorban kezdődött. Az Istenek italának tartották és így kaphatott olyan misztikus szerepet, amely mindmáig tart. Természetesen egy ilyen komoly ital készítői a borászok, mindig megbecsült társadalmi szereplők voltak. Így alakulhatott ki tevékenységük, mint egy „**kézművesség**”, mely az egyediségek készítése mellett később ipari méreteket is öltött.

A mai kornak meg kell felelnie azt a kérdést, mennyire ipari és mennyire kézműves ez az ágazat. A vélemények különbözőek. Európa inkább az egyediséget, a termőhelyek kiemelését szeretné látni a borokban, míg az újvilágban tevékenykedők a technológia adta lehetőségek teljes mérvű kihasználásának hívei. Az utóbbiak által készített borok már-már „Coca-cola” bornak is nevezhető, egységes, minden környezeti hatástól mentes italok. Ezen a szinten a termőhely már csak egy paraméter a hatékonyság kiszámításában.

Néhány kiemelés a bortörvények, így a felfogások különbségéből:

- Míg Franciaországban tiltják az öntözést is (az évjárat hatások megjelenítése céljából), addig az Egyesült Államokban engedélyezett a víz hozzáadása a borhoz (alkoholszint beállítása céljából).
- Míg a Tokaji borvidéken az azonos évjáraton belül tilos a házasítás, addig Amerikában engedélyezett a különböző aromák és színezékek hozzáadása borhoz.
- Magyarországon még azt a bort sem fogadja el a törvény, amit nem csak kizárólag a gravitáció segítségével választanak szét. Hiszen ha dobszűrővel, centrifugával vagy más hagyományos elválasztási művelettel segítik a bor kinyerését seprőről az így kapott termék már csak „technológiai bor” néven jelenhet meg, **köztes terméként**.

A technológia fejlődésével egyre több bort termelünk.

Ezekre a túltermelési válságokra vannak klasszikus válaszlépések:

- Az Európai Unió direktíváiban szerepel, hogy támogatja azokat a gazdákat, akik végleg felhagynak a szőlőműveléssel és kivágják ültetvényeiket. Ez elég drasztikus és amellet a közösség fizeti ki ennek költségeit.
- Ugyancsak az EU-ban önszabályozó módon csökkentik a termelhető bor mennyiségét szőlészeti technológiákkal (terméskorlátozások: művelési, metszési, válogatási eljárások). Ezek a megoldások a versenyképességet szorítják meg az Újvilághoz viszonyítva.

- Krízis borlejárásokat végeztek azokban az években, melyek termése mennyiségileg jelentősen meghaladja az átlagot (a legutóbbi a 2004-es évben fordult elő). Ez lehet jó irány, hiszen a piacról elvon termékeket, így jobb helyzetbe kerülnek a megmaradt termékek és a természeti potenciák is kihasználhatók a legteljesebb mértékben. Viszont ez egy különösen nagy költségű eljárás, amit az EU-polgároknak kell kifizetniük.

A technológiával szembeni ilyen mérvű idegenkedés miatt és a túltermelés levezetése céljából alakítottam ki két alternatív módot a borászati termékek felhasználására, melyek biztosítják a szigorodó környezetvédelmi előírások betartását és új termékek készítését. Hangsúlyozottan a borászati iparágból teljesen kivonni kívánt termékekről van szó, melyeket nem borként lehet értelmezni.

1.) Erjesztés nélküli köztes termék a must. Ennek membrántechnológia segítségével készített sűrítménye használható fel italipari célokra. Ezzel levezethető a túltermelés egy része. Természetesen hagyományos módon is készítenek **mustsűrítményeket**. Azonban ez a technológia drága eljárás, hiszen a bepárlás energiaigénye igen magas. A fordított ozmózis és nanoszűrési technológiákkal egy élvezetesebb, kisebb aromaveszteségen és átalakuláson keresztül vitt mustot kapunk, és az eljárás gazdaságosabb is.

2.) Az erjesztéssel készített főtermék a bor. A piacról csak abban az esetben távolítható el a felesleg, ha egy teljesen vagy részben más profilú terméket készítünk. Ezért alakítottam ki egy membrántechnológiai eljárást, mellyel a borok alkoholtartalmát csökkentjük és ezzel együtt magas értékes –anyag koncentrációjú **borsűrítményt** készítettem, mely nem keverendő össze a már ipari mértékben alkalmazott borok feljavításával.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A fejezetben három fő rész jelenik meg. A munka alapjait alátámasztó bor ágazati helyzet múltja és jelene kerül bemutatásra, melyből a szükséges lépések megtétele következik. Az alternatív lépések alapjait a must és a bor összetevőinek változása határozza meg. Ezen összetevők ismertetése jelenik meg a második részben, majd az alternatív technológia bemutatása következik.

2.1. Történelmi áttekintés

A szőlőtermesztés és a borkészítés már több ezer évvel ezelőtt is ismert volt Földünk egyes kedvező éghajlati adottságokkal rendelkező területein. A szőlő- és bortermelés története szinte egyidős az emberiség történetével.

A szőlőtermesztés, így a borkészítés őshazáját a mai Örményország, Azerbajdzsán, Irán területére tehetjük. Itt már az ókori földművelő népek az időszámítás előtt 4000-5000 évvel ezelőtt ismerték és termelték a ligeti szőlő (*Vitis silvestris*) értékesebb gyümölcsöt termő változatait. Később fejlődött ki -természetes eredményként -a nagyobb szemű, jobb ízű kerti szőlő (*Vitis vinifera*).

A bor készítésének és tárolásának a fazekas-művesség kialakulása vetette meg a technikai alapjait. Egyiptomi papiruszokról, falfestményekről és különböző sírversekből láthatjuk mennyire fejlett szőlőtermelés, és borkészítési kultúrával rendelkeztek id. e. 3000 évvel. Innen két úton terjedt el a mai fő bortermelő országokba a borkultúra. Az egyik út Észak- Afrikán keresztül Gibraltáron át Spanyolországig, a másik út kis-Ázsián keresztül Görögországon át Itália és Nyugat-Európa felé, majd az Újvilágba vezetett.

A bort vallási szertartásokat, ünnepi összejöveteleket volt hivatva kísérni, ugyanakkor ez az ital gyógyító, fertőtlenítő szerepet is betöltött. Eklatens példa erre, hogy Magyarországon a tokaji aszút, illetve az aszúeszenciát patikákban lehetett kapni a múlt század 30-as éveinek közepéig.

Magyarország területén már a honfoglalás előtt is termeltek szőlőt. A honfoglaló magyarok, akik már vándorlásaik közben megismerkedtek a szőlővel és a borral, hazánk területén, több helyen virágzó szőlőültetvényeket találtak. Az ásatások által feltárt leletek igazolják, hogy a Dunántúlon a római uralom előtt kelták is termeltek szőlőt.

Probus római császár (a III. században) lendítette fel Pannónia szőlőtermesztését, amikor katonáival szőlőt telepített a mai Pécs, Sopron, Szekszárd, Buda és Balaton északi részén. A római birodalom bukása után, a népvándorlások viharában sem pusztult el a római hagyaték. A hun, majd az avar és a frank uralom idején is művelték a szőlőt az itt élő földművelő népek. A három szőlőrekonstrukciót (honfoglalás 960; filoxéravész 1890, tervgazdálkodás 1950)

megélt magyarországi területek mára 90 000 ha körülire zsugorodtak. Szerepünk ebben az iparágban megcsappant akár az 1920-as éveket is tekintve, hiszen akkor még a Nemzetközi Szőlészeti és Borászati Hivatal (O.I.V) alapítójaként léptünk föl.

Nem véletlenül játszik oly fontos szerepet e nemes ital életünkben. Az egészségre pozitív hatással bíró anyagok sokaságát tartalmazza a bor. Alapjait tekintve azonban lényegesen eltér a szőlőlétől.

2.2. A must összetétele

A must számos vegyület vizes oldata. A legnagyobb mennyiségben vizet tartalmaz, ez a must összmennyiségének 70-85 %-a. Egyéb anyagai: szénhidrátok, savak, nitrogéntartalmú anyagok, fenolszármazékok, pektinanyagok és ásványi anyagok. A fenti összetevők közül kiemelem a szénhidrátokat és a színanyagokat, mivel ez a két összetevő változása okozza a legnagyobb eltérést a hagyományos sűrítési technika alkalmazása esetén.

2.2.1. A must szénhidrátjai

A must szénhidrátjait majdnem teljes egészében a cukrok alkotják. A cukortartalom túlnyomó részét monoszaharid teszi ki. Azok közül is legnagyobb részben két hat szénatomos cukor (hexózok), a glükóz és a fruktóz. Mennyiségük Magyarországon termelt szőlőlevelekben 70-120g/L mindkét esetben. A Magyarországon termelt szőlőkben illetve mustokban diszaharidok (szaharóz) nem, vagy csak nyomokban található. Ennek oka, hogy a levelekben képződött szacharóz a bogyóig tartó vándorlása közben invertálódik a híg savas környezet illetve a szacharáz (invertáz) enzim hatására. Ennek következtében bogyóban csak 1-3 g/L mennyiségben fordul elő.

A monoszacharidok hideg, enyhén savanyú közegben stabilak, gyakorlatilag alig változnak. Savanyú közegben dehidratálódnak és lassan lebomlanak. Többlépcsős reakció végén a hexózokból 5-hidroxi-metil-furfurol képződik.

A szénhidrátok és aminosavak többnyire hő hatására, egymással reakcióba lépnek, melyet Maillard-reakciónak nevezünk. A Maillard-reakció sokféle, egymással részben láncot alkotó kémiai folyamat összesége. A ketóz-, illetve diketózaminokból enyhe hőkezelés hatására az aminosavak lehasadásával olyan vegyületek keletkeznek, mint savanyú közegben történő cukorbomláskor.

Az aminosavak a Maillard-reakció első lépcsőiben a katalizátor szerepét töltik be azért, hogy nagy reakciósebességükkel elősegítik diketo- és telített diketo cukorszarmazékok keletkezését. A keletkezett termékek az aminosavakkal irreverzibilis módon kötődnek, amelyek végeredményként, bonyolult reakciósor végén, ismeretlen szerkezetű barna színű pigmentek, a melanoidinek képződnek.

A keményítő csak nyomokban fordul elő a mustban, hiszen a klorofillos asszimiláció termékeként a levelekben, gyökerekben, vesszőben halmozódik föl, mint tartalék illetve védő tápanyagként (Kiss 1970).

A pentózok kis mennyiségben fordulnak elő, főleg L-és D-arabinóz, xilóz. Mivel erjesztésre alkalmatlanok, ezért változatlan mennyiségben található meg a borban is (0,3-1,2 g/L)

Hasonlóan kis mennyiségben fordulnak elő a cellulóz, a pentozánok, glikogén illetve a pektin anyagok, melyek kis mennyiségük ellenére technológiai szempontból nem elhanyagolhatók. Mennyiségük csökkentésével a mustok kezelhetőbbek, illetve így a borok is könnyebben tisztíthatók.

2.2.2. Polifenolok csoportosítása

A mustok és a borok egyik meghatározó összetevője a polifenolok. A szőlő mustból kerülnek át a borba, ahol megtartva biológiai aktivitásukat pozitív hatással bírnak az egészségre. Jellemzően jóval magasabb mennyiségben fordulnak elő kékszőlő mustjaiban így a vörösborokban.

A polifenolok oxidációra való érzékenység, polimerizációra való hajlam és más vegyületekkel való különböző formák miatt érdekes a bor szempontjából. A vegyületcsoport a fenolos –OH csoportról kapta nevét.

Kémiai szempontú felosztás szerint a következő vegyületek tartoznak ide:

- 1) nem flavonoid-fenolok:
 - hidroxi-benzoésav és származékai
 - hidroxi-fahéjsav és származékai
 - egyéb nem flavonoid-polifenolok (pl.: rezveratrol)
- 2) flavonoid fenolok:
 - katechinek (3-flavonok)
 - laukoantocianinok (3,4 flavandiolok)
 - antocianinok
 - flavonok és flavonolok
- 3) tanninok

A nem flavonoid fenolok jellemzője a kevésbé összehúzó ízhatás, jelenlétük főleg a bogyóhús héj közelében észlelhető. A benzooesav-származékok a lebomló antocianinok termékei. A fahéjsav-származékok az antocianinokkal alkotott vegyületben vesznek részt (acilezett antocianinok). Mennyiségük kezeléssel kisebb mértékben csökkenthetők. Kiemelésre érdemes a sokat kutatott rezveratrol, melynek kiemelkedő egészségmegőrző hatása van.

A flavonoid-fenolok leginkább befolyásoló tényezők a borok keserű, összehúzó íz illetve a barnulás kialakulására. Jellemző képviselőjük a katechinek, leukoantocianinok és az antocianin monomerek. Ezen vegyületek polimerizációjából keletkeznek a procianidinek. Kiemelendő a redukáló képességük mely az alapváz telítettségére illetve a hidroxil csoportok számára vezethető vissza, illetve megemlíthető antioxidáns hatásuk, mely indirekt módon fejtik ki azzal, hogy fémionokat visznek kelát formába. Előfordulási alakjuk valamilyen glükozid, és ezen tulajdonságuk lesz meghatározó a membrántechnikai eljárások során is.

A katechinek több formában vannak jelen a mustban és a borban. Koncentrációjuk növekedésével a P-vitamin aktivitása növekszik, ezzel párhuzamosan a bor öregedése lassul.

A tanninok fontos ízalkakító vegyületek melyek a bor stabilitását is nagymértékben befolyásolják. Kiemelkedő hatásuk, hogy a mustok illetve borok enzimeit gátolják. Ezt az antioxidáz hatás használható fel egyes borkezelési technikák során. Vörösbornál egy bizonyos időkaput nyithatunk az almasavbontás elvégzésére, míg fehér boroknál kevesebb összes kén mennyiség használatának lehetőségét adja.

A hidrolizálható tanninok a derítőszerkekből illetve a tölgyfahordókból oldódhatnak a borban mivel a szőlőben nem de a borban kimutathatók.

A nem hidrolizálható tanninok csoportjába tartoznak a különböző polimerizációs fokú monomer-flavonoidok. A nagyszámú hidroxil csoport miatt könnyen oxidálódnak így befolyásolják a színintenzitást.

A procianidinek a tannin típusú polifenol vegyületek oligomerjei.(2-6 egységből állnak). A legfontosabb tulajdonságuk, hogy legnagyobb mértékben a procianidinek prekursorai, vagyis a monomer katechinek határozzák meg a bor színintenzitását, árnyalatát és a fehér borok színmélyülését.

A színyanyagok és azokban bekövetkező változások.

A kékszőlő és a must színyanyagai a monomer antocianinok. A szőlőbogyó héjában helyezkednek el. Borászati technológiával ezeket a kis egységeket bontják meg alkohol illetve hő hatására. Így jutnak változatlan formába a mustba illetve a borba.

Kémiai szempontból glikozidok csoportjába sorolhatók. Savas, vagy enzimatis hidrolízissel cukor és nem cukor részre bomlanak. Az antocianinok nem cukor részét (aglikon)

antocianidineknek nevezik. Az antocianidinek oldhatósága vízben kicsi ezt javítja nagymértékben a cukor rész. E mellett védő faktorként jelenik meg és védi a labilis aglükon részt a különböző hő illetve kémiai hatásoktól.

Az antocianinok mono- és diglükozid formájában fordulhat elő a szőlőkben. Monoglükozidok esetében a kapcsolódás mindig a 3-as szénatomon, diglükozidok esetében a 3-as és 5-ös szénatomon történik. Kállay és mtsi (1998) szerint a magyarországi borokban csak monoglükozid van jelen a diglükozid valamely direkttermő szőlőre utal. A mustban és borokban a természetben előforduló 6 antocianin van jelen illetve azok mono és diglükozid formái, valamint ezek acilezett származékai. (pl: Malvidin → Malvidin-3-monoglükozid→ Malvidin-3/pkumar-4-glükozid)

Az antocianinok hőre nem túl érzékeny, színes anyagok, ha kristályos formában, vagy kiszáritott kromatogrammban vannak, ezért feltételezhető, hogy az antocianinok hőbomlásánál a víz részt vesz a bomlási reakcióban .

Kállay és Bárdy (1981) a kékszőlőkben és a vörösborokban legnagyobb koncentrációban található malvidin-3-monoglükozid és cianidin-3-monoglükozid színjellemezők időbeli változását vizsgálták a hőmérséklet függvényében. 30 –120 perces hőntartás az antocianinokban elhanyagolható változást okoz csak. A kísérletek során sem polimerizációt, sem pedig színanyag kicsapódást nem tapasztaltak, ezért szerintük az antocianinok csökkenésének oka az, hogy hőmérséklet hatására egyéb polifenol vegyületek képződnek.

2.3. A must tartósítása

Munkám egyik célja a mustok tartósítása fordított ozmózis segítségével, illetve az eljárás optimumának megkeresése. A must tartósításán az erjedésmentes állapot megteremtését és fenntartását értjük. Célja részint édesborok készítéséhez felhasználható édesítőanyag előállítás, részint szőlőlevek, üdítőitalok alapanyagának biztosítása.

Mustot elsősorban borászati nagyüzemek tartósítanak édesborok készítéséhez. A musttartósítás módjai lehetnek kémiai és fizikai lejárások.

2.3.1. Kémiai eljárások

A természetes borok édesítésére használható mustok kémiai tartósításához kénessavat alkalmaznak. Ismeretes még a szeszezett must (a misztella), amely kizárólag likőrborok cukortartalmának kialakításához engedélyezett édesítőanyag.

Kénessavas tartósítás lényege az, hogy az előtisztított (enzimkezelt) mustot az eltartási időtől függően 1000-1500 mg/L kénessavval erjedésmentesen tároljuk, és a felhasználás előtt a kénessavat eltávolítjuk (deszulfítálás). A deszulfitált mustot azonnal szokás felhasználni, másképpen fertőződhet.

A deszulfatálás alapelve: megfelelő nyomáson (vákuum) deszorpciós kolonnában, vékony rétegben 80-85 °C-on áramoltatott mustból sűrített levegő vagy nitrogén gáz segítségével kihajtják a kénessavat képező kén-dioxidot, majd mésztejen átbuborékolatva CaSO_4 formájában elviszik a rendszerből. Olyan berendezést célszerű alkalmazni, amelynél egyszerű átáramoltatással legfeljebb 10 mg/L kénessav marad vissza a mustban.

A sűrítendő mustot is szükséges a sűrítésig kénessavval tartósítani. Az adagolandó kénessav mennyisége a várható eltartási idő függvényében 300-1500 mg/L, az alábbiak szerint (Rreisinger, 1994):

- a) 1 hónapi musttároláshoz 300 mg/L, ebből szabad kénessav legalább 150 mg/L,
- b) 3 hónapi musttároláshoz 600 mg/L, ebből szabad kénessav legalább 300 mg/L,
- c) 6 hónapi musttároláshoz 1200 mg/L, ebből szabad kénessav legalább 600 mg/L,
- d) hosszabb idejű musttároláshoz 1500 mg/L, ebből szabad kénessav legalább 700 mg/L.

Ebben az eljárásban használt kémiai hatóanyagok, illetve a deszulfítálás rontja az így tartósított must megítélését a fogyasztók szemében.

Szeszezett must (misztella) készítésére vonatkozó előírás szerint: a “Szeszezett must (misztella) legalább 14,5 mustfokos must erjedésben vagy tovább erjedésben magas fokú borpárlat hozzáadásával megakadályozott termék.”

A misztella az elmúlt évtizedek magyar borászatában általánosan használatos anyag volt a természetes borok és likőrborok cukortartalmának kialakításához. 1992-ben egy kiadott jogszabály azonban megtiltotta a misztella használatát az édesborokhoz, csupán a likőrborokhoz engedélyezte. Így ez az ízesítőanyag elvesztette a korábbi jelentőségét, felhasználása minimálisra zsugorodott. A misztella alkoholtartalma legfeljebb 22,5 v/v% lehet a fent említett előírás szerint.

A misztella használata az üdítőital iparban sem jöhet szóba az alkoholtartalma miatt.

2.3.2. Fizikai eljárások

A fizikai tartósítási eljárások a hőelvonás (hűtés és fagyasztás), a szén-dioxid nyomás alatti tárolás és a modern szétválasztási eljárások (membrántechnológia) és a hőkezelés (pasztörözés).

Hőelvonás. A hőelvonásos (hűtés, fagyasztás) musttartósítás elvi alapja az, hogy kellőképpen alacsony hőmérsékleten a mikroorganizmusok életjelenségei korlátozódnak, illetve megszűnnek. A hőelvonás tartósító hatása addig érvényesül, amíg az alacsony hőmérsékletet fenntartjuk.

A hűtve tárolás kellő mustelőkészülettel lehet eredményes. Csíraszegény, derített, szűrt mustok 0-2°C hőmérsékleten néhány hétig eltarthatók. A hosszabb idejű tartósításhoz speciális technika (lásd membránszűrés) és aseptikus környezet szükséges. Tehát rövidebb idejű, átmeneti tárolás esetén alkalmazható leginkább, de feltétele egy hűtőtároló közelsége vagy telepítése. Ez utóbbi megoldás csak akkor javasolható, ha a hűtőtároló kihasználása megoldott az év nagyobb részére.

- A fagyasztás a hőelvonás és a vízelvonás kombinációja, tehát sűrítés is végbe megy. A fagyasztással készített félsűrítmények – ún. kriokocentrátumok – csak más tartósítási módszerekkel (pasztörözés, membránszűrés) tarthatók el biztonságosan.
- A hőelvonásos musttartósítás a must minőségére nézve előnyös, de ez a legköltségesebb eljárás, ezért csak különleges esetekben jöhet számításba.

Szén-dioxid nyomás alatti tárolás. A svájci Böhi nevéhez fűződik a szén-dioxid nyomás alatti tárolás bevezetése és későbbi finomítása (Seitz-Böhi eljárás). E szerint a megtisztított, legfeljebb 250 mg/L kénessav tartalmú mustot 7-8 bar nyomáson, maximum 15°C-on 15 g/L szén-dioxid tartalommal, acéltartályokban tárolják. Fokozza az eltarthatóság időtartamát és a biztonságot, ha az eljárást hideg (5°C alatti) tárolással kombinálják.

Membránszűrés. Az itt ismertetett eljárás nem az általam vizsgált módszer, bár ezt is fölhasználtam a mustok előkezelésre és tisztításra.

A musttartósítás legkorszerűbb módszere a membránszűrés. Ez a művelet olyan mikroszűrési eljárás, amelynek révén 0,2-0,8 µm pórusméretű membránok visszatartják az élesztőket és a baktériumokat (bővebben a Membrántechnológia fejezetben). Az előtisztított mustot kétszeres membránszűréssel (előszűrés, steril szűrés) kezelik és aseptikus környezetben tárolják.

Hőkezelés. A hőkezeléses musttartósítás abban különbözik az erjesztésre előkészített mustok hőkezelésétől, hogy itt a pasztörözés egyedül nem elegendő, meg kell akadályozni a visszafertőződést is. Ehhez aseptikus környezet szükséges.

A megfelelő technológiával megtisztított, majd pasztörözött és 20°C-ra visszahűtött mustot steril körülmények között, előzetesen sterilizált, rozsdamentes tartályba fejtik, majd légmentesen lezárják. A must kitárolásakor a tartály levegőztető nyílását 0,2 µm pórusméretű membránnal kell ellátni az esetleges fertőzés megelőzése érdekében.

Az előbbi három módszerre, a hőelvonásra, a szén-dioxid nyomás alatti tárolásra, illetve a membránszűrésre alapozott musttartósítással kiküszöbölhetők a hőkezelés hátrányos hatásai, azaz az illat- aroma-veszteség, a vitaminok és egyéb biológiailag aktív anyagok bomlása. Káros hatásai ellenére ez a módszer uralkodó a musttartósítás területén. Valószínűleg azért terjedt el, mert relatíve alacsonyabbak a telepítési, illetve a működtetési költségek. Ehhez hozzájárult még az, hogy a kutatások jelentős része is ebben az irányba folyt, és így egyre modernebb finomabb megoldások születtek a probléma megoldására.

2.3.3. A bepárlás és annak problémái

A must, mint folyékony élelmiszer alapanyag hőre érzékeny, ezért íze, illatanyaga, színe, és egyéb értékes alkotórésze károsodhat magasabb hőmérsékleten, huzamos ideig tartó bepárlás során. Emellett a bomlási folyamatok révén olyan anyagok keletkezhetnek, mint pl. 5-hidroxi-metil-furfurol (5-HMF), karamell, amelyek a késztermék minőségét rontják. Ezért a minőségi követelmények előtérbe kerülésével fontos elvárássá vált olyan bepárlók üzembe helyezése, amelyek a legkisebb minőségi károsodást okozzák.

Az élelmiszeriparban már régóta használnak nagy folyadékterű, csöves, cirkulációs bepárlókat. Ezen berendezések esetében a hosszú, sok esetben több órás tartózkodási idő, még alacsony bepárlási hőmérséklet esetén is károsodást okozhat. Karamell és 5-HMF képződésével, főtt íz jelentkezésével, valamint jelentős aromavesztéssel kell számolni. Ezért kialakították a fentiek csökkentésére a hosszú csöves eső- vagy kúszófilmes bepárlókat, ezeket a bepárlókat vékony rétegű vagy filmbepárlóknak nevezik.

Ezeknél a berendezéseknél azonban hátrányként jelentkezik az, hogy főleg a nagy viszkozitású anyagok esetén nem biztosítható az egyenletes filmvastagság a fűtött felületen. A folyadékfilm a bepárlás alatt felszakadozhat, emiatt fennáll a lerakódások és ráégek veszélye, ami teljesítmény csökkenést okoz, továbbá a bomlási folyamatok felgyorsulnak, a sűrítmény minősége romlik.

A fent említett negatív hatások csökkentésére alakították ki az úgynevezett rotációs filmbepárlókat, amelyek mechanikus úton tartják mozgásban a filmréteget a hőátadó felületen. A bepárlás során a mustban bekövetkező negatív változásokat nagymértékben lecsökkentették a fenti eljárással, de azokat sajnos nem lehetett teljes mértékben kiküszöbölni.

2.4. Bor összetétele

A must mellett a bor is alapanyagként szerepel a munkám során felvetődött célok eléréséért. A bor különböző, szervetlen és szerves anyagoknak, vegyületeknek valódi és kolloid alkoholos-vizes oldata (Kállay, 1998).

Ha a bor összetételéről van szó, mindig figyelembe kell venni, hogy egy igen összetett rendszerrel állunk szemben. Ez mindenképpen magával vonja, hogy nehezen lehet egyes alkotóelemeket függetlenül vizsgálni, hiszen rengeteg összefüggés jellemzi e rendszert. Másodsorban és talán a legfontosabb, hogy a bor állandó változáson megy át. Teljes életciklusokat él meg a bor, mely során az összetevők alaposan eltérhetnek. Tehát egy fejlődő vagy éppen nyugalmi állapotban lévő borban is éppen úgy lejátszódnak fizikai, kémiai, fizikai-kémiai és biológiai folyamatok. Tehát folyton változó dinamikus egyensúlyban lévő rendszerről van szó.

Kísérleteim során számos összetevőt vizsgáltam kiemelttem vegyületeket és vegyületcsoportokat.

A többféle csoportosítás közül elválasztástechnikai szempontoknak leginkább a kémiai beosztású csoportosítás felel meg. Ezért a vegyületek ez alapján kerültek rendezésre: alkoholok, cukrok, szerves savak, fenolos vegyületek, nitrogéntartalmú anyagok, pektinek, aromaanyagok, ásványi anyagok és vitaminok.

A számos összetevők megjelenési változatosságát mutatja be az 1. táblázat, amely a Magyarországon termelt borok összetevőinek mértékét mutatja. Látható mennyire változatos illetve mennyire eltérnek a szőlő termesztés területének jellegétől is.

1.táblázat Magyarországi borok összetevői 1987 évben
(Török, 1995)

Analitikai paraméterek	Mérték egység	Síkvidéki borok	Hegyvidéki borok	Vörösborok	Fehérborok
Alkohol	v/v%	9,2-11,4	10,-12,3	9,8-12,2	9,2-12,4
Cukor mentes extrakt	g/L	18,3-32,0	21,6-31,7	26,1-32,0	18,3-31,7
Titrálható sav	g/L	4,6-10,4	4,5-9,3	4,9-8,0	4,5-10,4
Összes polifenol galluszsavban	mg/L	146-1707	209-1752	1095-1752	146-612
Glicerín	g/L	5,5-8,0	5,8-8,0	6,3-7,9	5,5-8,0
Acetaldehid	mg/L	0-71	0-56	0-66	0-71

Alkoholok

Számos alkotórészeket tartalmaz e csoport:

Metil-, etil-alkohol, magasabb rendű alkoholok, glicerin, 2,3 butilén-glikol, mezo-inozit, mannit, szorbit.

E csoport tagjaira nézve kettős megítélés alá kerül a bor, hiszen erős idegmérgek is vannak e tagok között, de az emésztést segítő anyagok is. A borban betöltött szerepe szerint igen sokrétű:

- sok komponens kiindulási anyagai (acetaldehid-ecetsav)
- erős antiszeptikus hatású anyag (bortartósság)
- szerves oldószerként (gyanták, zsírok, illó-olajok)

A jelentősebb alkotók: etil alkohol, magasabb értékű alkoholok, glicerin. A borok alkoholtartalma terminus a borászatban, etil-alkohol tartalmat jelent.

Borban 5-17 v/v% mértékben van jelen. Mennyisége a szőlő érettségi fokától függ legnagyobb mértékben, mivel a szőlőben felhalmozódó cukrok bontásából keletkezik.

A magasabb rendű alkoholok az erjedés melléktermékeként jönnek létre. Leginkább a bor érzékszervi tulajdonságára vannak hatással. A különböző kozmaalkoholok és a más anyagokkal összetevődő kozmaolajok (észterek, savak, terpének) jelentősen befolyásolhatják a bor illatát és ízét a relatív kis mennyiségük ellenére (a néhány mg/L-től a 300 mg/L tartalomig).

A glicerin az etil alkohol után a legjelentősebb alkotóeleme a bor extrakttartalmának. Mennyisége függ a must cukortartalmától és az élesztő fajtájától. Jellemzően az erősen Botrytises borokban van nagyobb mennyiségben. Mértéke 6-10 g/L de a Tokaji borokban a Botrytis cinerea működése miatt 7-24 g/L. Érzékszervileg teltebb, édesebb érzetet ad a nagyobb glicerintartalom.

Cukrok

A borok cukortartalma igen változó. A jelenlegi bortörvény lehetővé teszi, hogy ne csak természetes úton kerüljön a borba. Szacharóz nem lehet a borban természetesen úton, a pentózok mértéke kicsi, így lényegében glükóz és fruktóz alkotja a bor cukortartalmát. Leginkább a szőlő érettségétől függ a mennyisége, de függ az élesztőtől is, hiszen vannak élesztők melyek akár 20-30%-al jobb hatásfokkal vagy alkoholtűréssel rendelkeznek, ami magával vonja a cukor nagyobb mérvű lebontását. Így előfordulnak pár gramm cukortartalmú száraz borok és 60-90 g/L cukortartalmú édes borok. Extrém esetekben a töppedt szőlőből

készített borok esetében akár a 200 g/L értéket is eléri. Tokaji aszúszenciák tartalmazhatnak ennél nagyobb cukortartalmat is, de itt már leginkább a készítés módja határozza meg mennyiségüket.

A cukor összetétele a musthoz viszonyítva másképpen jelentkezik a borokban. Míg a mustban a glükóz/fruktóz arány közel 1, azaz 70- 120 g/L mindkét esetben, addig a borban ez az arány már csak 0,5. A glükóz jobban hasznosul az erjedés alatt ezért alakul ki ez az arány. Száraz borokban például a visszamaradt 1-2 g/L cukor fruktóz, és emellett csak mg-okban mérhető a glükóz. A nagy élvezeti értéke mellett a nagy energiatartalma és könnyű emészthetősége miatt egy rendkívül kedvező tulajdonságú anyag.

Szerves savak

A beállított a sav-cukor egyensúlyt a borok harmóniájának megteremtésében játszik fő szerepet. A szerves savak a borok savasságát meghatározó vegyületek. E mellett aszeptikus, antioxidáns, antioxidáz hatásuk is jelentős. A borokban mindig jelen lévő fő savak: borkősav, almasav, citromsav, melyek a szőlőből származnak. Hasonló meghatározó szerepük van az erjedés alatt képződő savaknak, bár mennyiségük jóval kisebb (tejsav, borostyánkősav, ecetsav). Tehát a bor savháztartása mindenképpen eltér a szőlőlétől.

A borkősav a legnagyobb mértékben jelen lévő sav, amely nagymértékben befolyásolja a bor pH értékét is, hiszen a legerősebben disszociáló sav. Túlzott jelenléte karcossá, élessé teszi a bort. Baktériumoknak ugyan jól ellenáll, mennyisége érlelés alatt mégis csökken borkőkiválás formájában.

Az almasav leginkább jellemző a növényvilágra. A borok nyers, zöld ízét adja a kedvezőtlen évjárat esetében. Rendkívül változó mértékben van jelen. Még a bor fejlődése idején is jelentősen változhat.

A citromsavnak nincs ilyen jelentős szerepe, de a Botrytises borokban akár az 1 g/L is elérheti. Vas ionokkal kelátokat képez, így a bor stabilitásában van szerepe.

A borostyánkősav erjedési melléktermékként jelenik meg a borban, azaz a szőlőlében ez az érdekes ízű sav nincs jelen. Ezzel válik a bor boros ízűvé. E mellett fiziológiai tulajdonsága is jelentős.

A bor egyetlen sava, amely a fejlődés alatt növekszik, a tejsav. Ez a kellemes ízű sav kis mértékű jelenlétével hozzájárul a bor kellemes savanyú ízéhez, de nagy mennyiségben eltolja az íz egyensúlyt. Csak fermentáció alatt képződik, így ezzel a savval is csak a borban találkozhatunk.

Az illósav tartalom meghatározó eleme az ecetsav (illósav tartalom 90-95%-a). Mustokban nyomokban mutathatók, kivétel a rothadt szőlő mustja, ahol akár néhány tized g/L is

előfordulhat. Éles, szúrós szagú folyadék, amely nagymértékben befolyásolja a bor élvezeti értékét. Az erjedés során keletkezik, illetve rossz irányú fejlődés esetén az ászkolás alatt növekedhet mennyisége. A bor jellegétől függően érzékszervi határa 0,8-1,2 g/L. Borászatok legnagyobb ellensége mivel mennyiségét nem lehet csökkenteni hagyományos technológiákkal. A nagy oxigén felhasználású technológiák során elszabadulhat az illósav tartalom, melyet nem lehet orvosolni. Így kifejezetten veszélyes a Tokaji borok készítésekor, különös tekintettel a száraz szamorodnira, több okból kifolyólag is. A Botrytises tevékenység egy eleve nagy illósav tartalmat eredményez a kiindulási anyagban, amelyet a lassú erjedés csak fokoz. Ezt a helyzetet élesíti az ászkolás kivitelezése, mikor is az ászokhordók az intenzívebb oxigén ellátottság miatt darabban vannak tartva. Így az ecetsav baktériumok a lehető legjobb környezetben tudnak szaporodni. Ennek a problémának megoldása még várat magára, bár vannak egyes membrántechnológiai berendezéseket forgalmazó cégek melyek előálltak már illósav csökkentő eljárásokkal (pl.: Oliverogar Olaszország). A kivitelezés még kérdéseket vett fel a bor kolloid szerkezetére vonatkozóan az alkalmazott nagy nyomás miatt.

Nitrogén tartalmú anyagok

A musthoz képest kisebb mértékben van jelen e vegyületcsoport a borban. Mennyisége több tényezőtől függ, meghatározó a fajta, a művelési mód és az évjárat adta lehetőségek. Nagy évjáratokban kiemelkedő a nitrogéntartalom, tehát a kedvező feltételekkel szoros összefüggés áll fenn. Az alábbi vegyületcsoportok tartoznak ide:

Ammoniumkation (NH_4^+)

Amidok

Aminosavak

Biogén aminok

Polipeptidek

Peptonok

Proteinek

Borok stabilitását meghatározó vegyületek melyek a különböző összetevőkkel reakcióba lépve reverzibilis illetve irreverzibilis folyamatokat indukálnak. Ezzel együtt a borban különböző csapadékokat képezhetnek. Fontos feladat ezen vegyületek megfelelő egyensúlyának megteremtése illetve eltávolítása.

Pektinek és poliszacharidok

A bor érzékszervi minősítésében nem játszanak szerepet. A mustból kerülnek a borba erőteljesen lecsökkent mennyiségben, illetve kötött formákban. A pektinek észterezett karboxilgyököknek 50-60%-a hidrolizál azaz demetilálódik az erjedés során, azaz kicsapódik. A borban lévő gumik (arabinóz anhidridjei az arabánok) nem hatnak a bor ízére vagy illatára. Kolloid állapotban vannak, erjedés alatt kiválnak, érlelés alatt mennyiségük folyamatosan csökken. A nyálkaanyagok illetve mézgák említhetők ebben a csoportban még. Ezen anyagokat a Botrytises borokban nagyobb mértékben lehet észlelni. Fontos szerepük a védőkolloid hatásuk.

Aromaanyagok

A borban szereplő vegyületek nagy része hatással van az ízre, illetve illatra. A bor aromakomponensei tartalmazzák a must aroma anyagait, illetve az erjedés alatt képződött anyagokat. Ehhez kapcsolódik az érlelés alatt kialakuló íz-alakító komponensek. A szőlőléből származó aromák az elsődleges ízek, de az ehhez kapcsolódó aromák sokkal gazdagabbá, sokrétűvé teszik a borokat.

Az aldehidek és ketonok rokon vegyületek. A szőlőben kevés a mennyiségük, ha van nehezen jutnak át a borba az erjedés miatt. Aldehidek fő képviselője borokban az acetaldehid, mely az erjedés korai szakaszában képződik, de nagy mennyiségben a bor fahordós érlelése során alakul ki. Illatküszöb felett kellemetlen szagú vegyület, ennek ellenére több oxidációs technológiában elvárható illat (pl.: Sherry, Tokaji szamorodni). Ketonok közül egyes elemek ugyan fontos fajta-azonosításra alkalmas anyagok (pl.: damascenon a Chardonnay jellemző rózsailatért felelős), de nem jutnak nagyobb mennyiségben át a mustból. Jellemző képviselőjük a diacetil, mely nagy koncentráció esetén vajra emlékeztető illatot ad.

Az acetálok főleg a borok fahordós érlelése során keletkeznek, de érzékszervi szerepük főleg csak speciális borászati technológiák alkalmazásakor kerül elő, mint például a Sherry típusú borok esetén.

Az észterek nagy számú képviselője van jelen a borban (több mint 160 félélt azonosítottak), de kis koncentrációjuk miatt nem játszanak nagy szerepet az aroma kialakításában.

Fontos ízalkakító vegyületcsoport a terpének illetve azok származékai. A szőlőből származnak eltérően sok egyéb összetevőtől. Több tényező befolyásolja mennyiségüket, de kiemelkedő a fajta, mint meghatározó faktor. A termőhely kevésbé befolyásolja mennyiségét, úgy mint a feldolgozás vagy az érlelés. Több képviselője létezik, számos alakban fordul elő, ezek közül néhány jellemző vegyületet a 2. táblázat mutat be.

2. táblázat Borok néhány jellemző aromaanyagai
(Török,1995)

Vegyület	Borfajta	Mennyiség	Illat
linalool	muskotály	néhány mg/L	liliom
diendiol	Fehér borok	100 µg/L	
Geraniol	Fehér borok	10-20 µg/L	
α-terpineol	túlérlelet muskotály bor	0-500 µg/L	dohos fenyő
szeszkviterpének	Fehér borok	0-20 µg/L	penészillat

Fontos szerepet játszhatnak a kéntartalmú vegyületek az illat kialakításában amennyiben helytelen a borászati technológia. Ekkor előfordulhat H₂S kénhidrogén kialakulása, mely záptojásra emlékeztető illatot eredményez. Ezért kerülendő a kívántnál magasabb kénszint használata.

Ásványi anyagok

A bor ásványi anyag tartalmát a szervesetlen ionok képzik. Az eredetileg szőlőből származó mennyiség lecsökken a musttisztítás, kezelés illetve az erjedés hatására. Az érlelés nem, de a borászati műveletek befolyásolhatják egyes összetevő mennyiségét. A legfontosabb anionok: foszfát, klorid, szulfát. Kationok pedig: kálium, nátrium, kalcium, magnézium. Ezen felül, vas, réz mangán, alumínium, cink, ólom, arzén, és más fémek találhatóak.

Vitaminok

Az ember számára már igen kis mennyiségben is hasznos anyagok. Nagy bioaktivitásuk miatt feltétlen szükséges tápanyagok. A borban a mustból átkerülő vitaminok találhatóak meg, így természetesen a zsírban oldható vitaminok: A, D, E, K nem találhatóak meg a borban. A legfontosabb vízben oldható vitamin a C-vitamin sincs jelen jelentős mértékben, mivel a szőlő sem tartalmaz nagy mennyiséget és ez a kevés is degradálódik az erjedés alatt. Bár borkezelő anyagként használatos aszkorbinsav, mint antioxidáns. De ebben az esetben a funkciócsoport ellentétesen helyezkedik le. Számos, más vízben oldható vitamin szerepel a borban, s mint ilyen védőitalként is szolgált az ókorban. Néhány vitamin előfordulásának mértékét mutatja be a 3. táblázat.

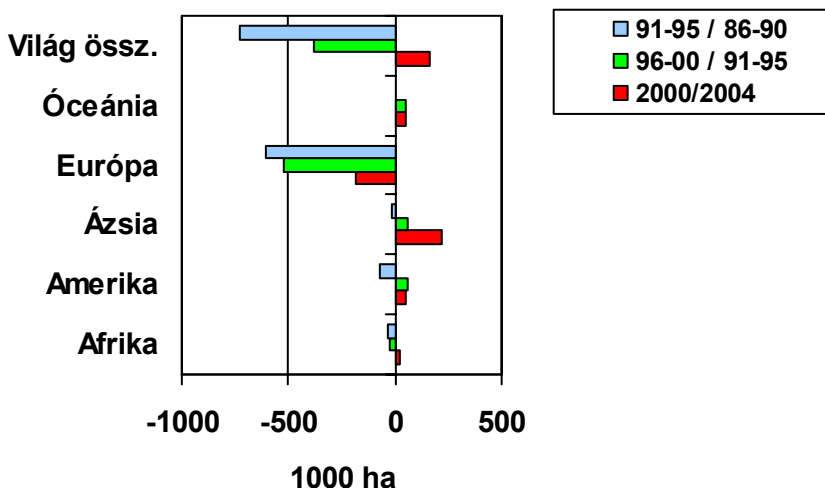
3. táblázat Borokban fellelhető vitaminok
(Kállay, 1998)

Vitamin	Vörös borok	Fehér borok	Napi szükséglet.
B ₁ Tiamin	5-10 µg/L	10 µg/L	2 mg
B ₂ Riboflavin	177 µg/L	32 µg/L	3 mg
B ₆ Piridoxin	0,35 mg/L	0,31 mg/L	5 mg
B ₁₂ Kobalamin	0,06 µg/L	0,07 µg/L	1 µg
H Biotin	2,1 µg/L	2 µg/L	10 µg
Pantoténsav	0,98 mg/L	0,81 mg/L	10

E gazdag összetevőjű és sokoldalú ital egyetlen, de rendkívül nehezen megoldható problémája a piacon való megjelenés és az azzal kapcsolatos teendők.

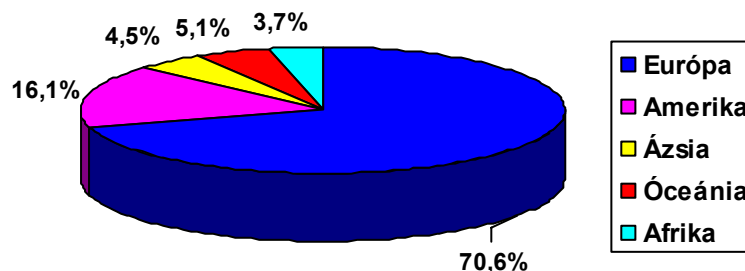
2.5. Borpiaci szempontok

A szakma számára nehezen kezelhető borpiaci helyzet még élesebbé válik, ahogy az újvilági termőterületek egyre nőnek. A piacot meghatározó Európa szőlőterülete csökken ugyan, de világviszonylatban a növekedés egyértelmű, ahogyan ezt a 1 ábrán a piros oszlop jelzi.



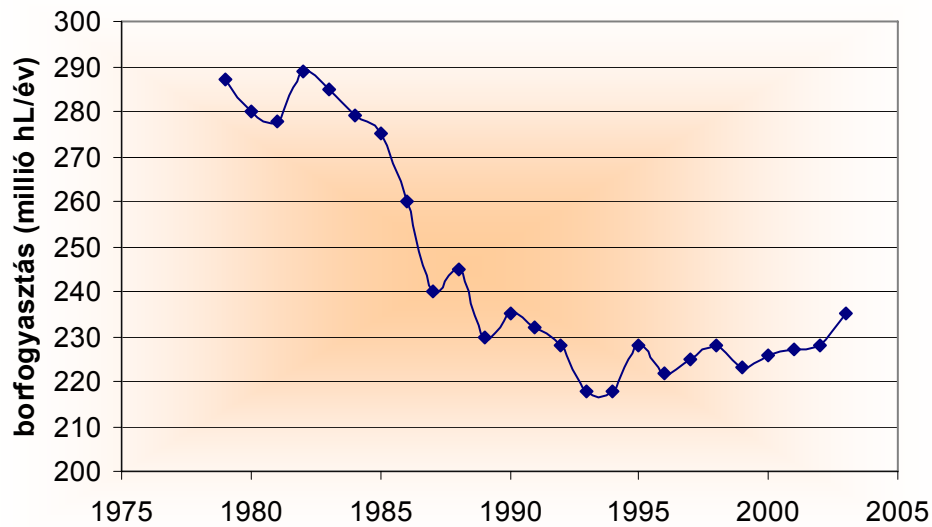
1. ábra Szőlőterületek alakulása a világban (O.I.V.,2005)

Európa hegemon szerepe látható a 2.sz. ábrán de még így sem tud megküzdeni az új kihívásokkal.



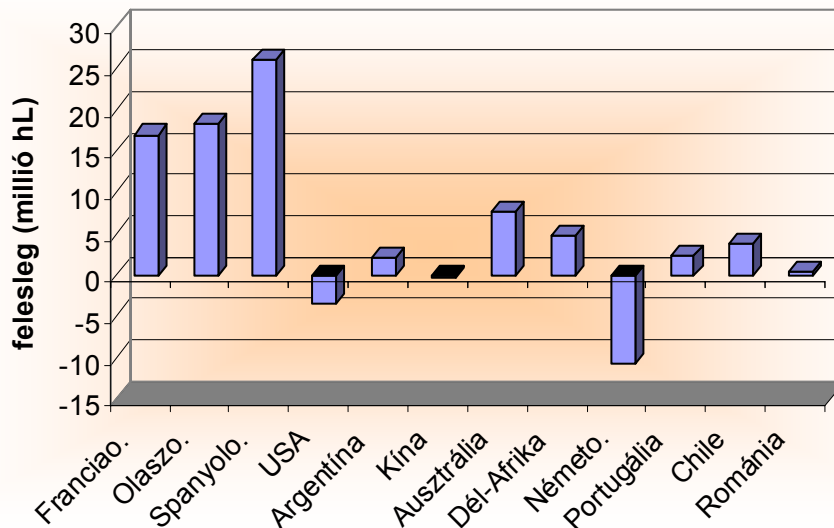
2. ábra Kontinensek szerepe a világ bortermelésében 2004 (O.I.V.,2005)

Ezt az állapotot megkérdőjelezi az a tény, hogy a borászati termékek iránti kereslet igen nagymértékben változott az utóbbi évtizedekben (3. ábra), amely nagy törést követően ugyan emelkedőben van, de ezt a kismértékű növekedést, csak igen nagy erőfeszítésekkel lehetett elérni. Gazdasági elemzések szerint vannak még meghódítandó területek, mint például Kína, ahol az éves egy főre jutó borfogyasztás nem éri el a 0,5 L/fő/évet. Ez nagy mértékben elmarad az Európa egyes országaiban mérhető 50 L/fő/éves fogyasztáshoz képest. Azonban a hagyományos piac feltöréséhez is sok idő kell. Ezzel együtt pedig a ráfordított energia már jelentős tételt jelent a bor értékesítésében.



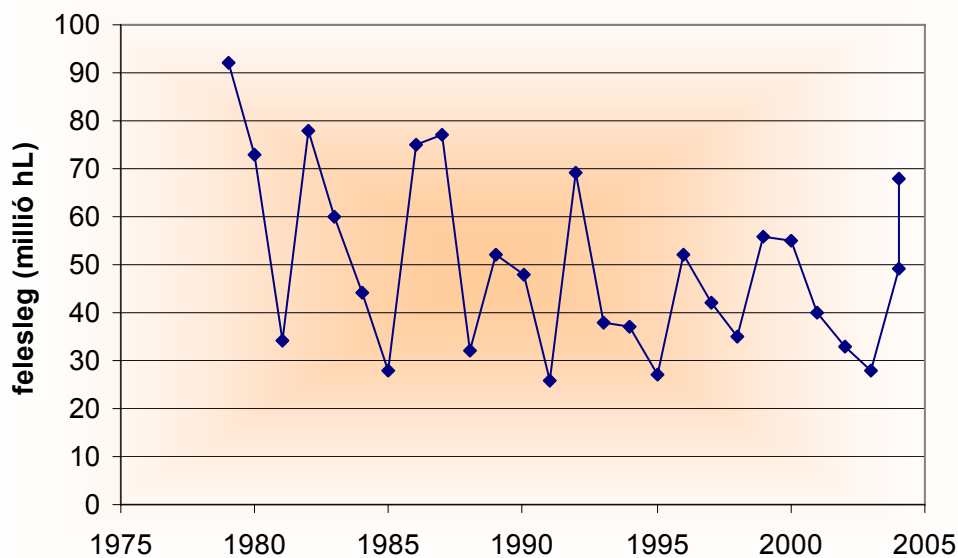
3. ábra Világ éves borfogyasztása millió hL-ben (O.I.V.,2005)

Ezt a kettőséget jelzi a 4. ábra ahol az látható, hogy az Európai államoknak milyen nagymértékben eltér a termelés és borfogyasztási egyensúlya. Természetesen Németország a kivétel, mint a legnagyobb borimportőrök egyike.



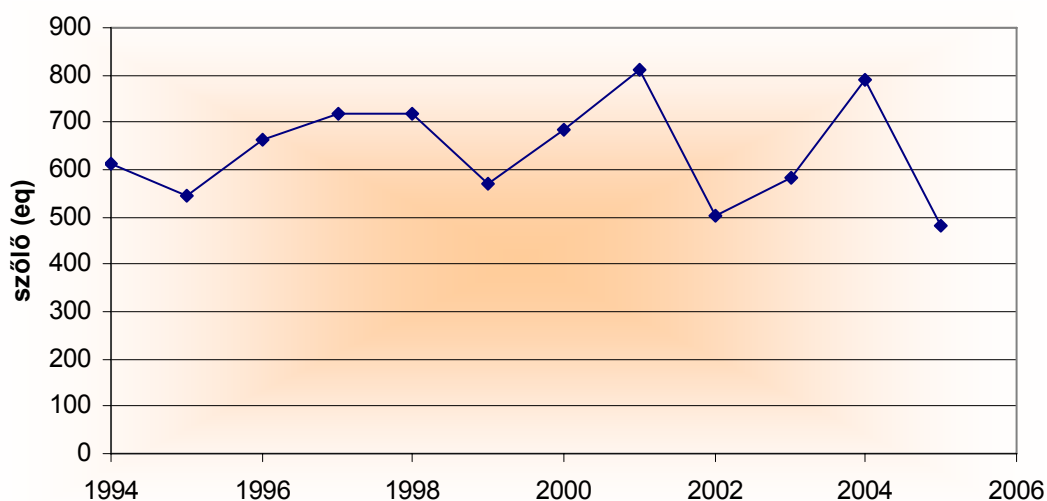
4. ábra Bortermelés és fogyasztás eltérése a fő termelő országokban. (O.I.V.,2005)

Világviszonylatban pedig még rosszabb a helyzet, ahogy ezt a 5. ábra mutatja. Nagy ingadozást mutat a görbe, de egyértelmű, hogy mindig marad egy kisebb rész a megtermelt borból, amit a különböző szabályzó rendszerek próbálnak meg leszorítani.



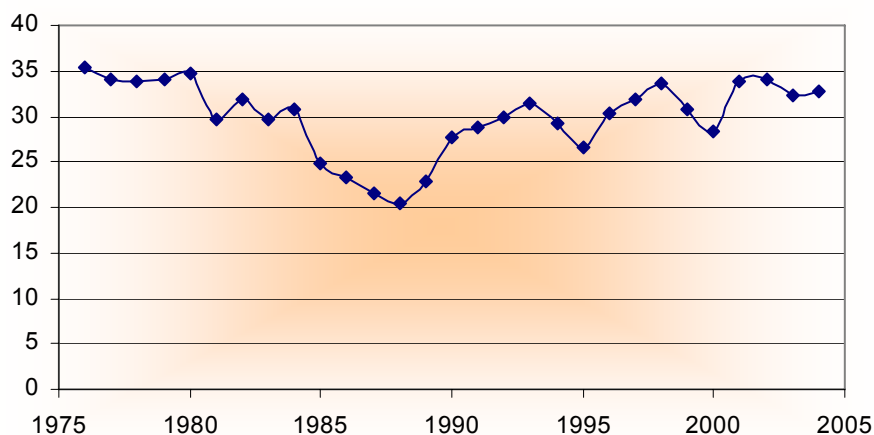
5. ábra Bor termelés és fogyasztás különbségének változása (O.I.V.,2005)

Magyarországon az éves termelés igen hektikus a klimatikus viszonyok miatt. Az utóbbi két évben jelentős eltérés mutatkozott, hiszen míg a 2004 egy csapadékos év volt a terméshozam igen magas 788 ezer mázsa (eq), addig a 2005 a csapadék mennyiségének ellenére nem érte el az 500 ezer mázsát (eq). Ez 46% os változást jelentett.



6. ábra Éves szőlőtermelés Magyarországon (KSH,2006)

Az éves fogyasztás pedig, ahogy ezt a 7. ábra mutatja, alig változik a nyolcvanas évek végén tapasztalható mélypont után.



7 ábra Egy főre jutó fogyasztás Magyarországon (L/fő/év)
(Hegyközségek Nemzeti Tanácsa, 2006)

2.6. Kormányzati szabályok és EU rendeletek

A túltermelésre természetesen megfelelő, szabályzó lépésekkel próbál reagálni az Európai Unió. Magyarország, mint ennek a nagyobb egységnek a része kötelező, érvénnyel tartja be ezen szabályokat.

A borágazatban AGENDA 2000 című program próbált rendet rakni, de annyira felpuhult ennek a szabályozásnak betartása, hogy időszerű volt elkezdeni egy új Borpiaci reform megalkotását. Ezen reform alapjai 2006 júniusába kerültek napvilágra az Európai Bizottság által kihirdetettek szerint. „Egy fenntartható európai borágazat irányába” címmel jelent meg Az Európai Mezőgazdasági és Vidékfejlesztési biztos Mariann Fischer BOEL vezetésével.

Jól megfigyelhető számos termékkorlátozást bevezetni kívánt rendelkezés, melyek a világ másik felén kedvező visszhangot váltott ki, hiszen saját versenyképességük nő azzal, hogy Európa csökkenti termelését.

Több lépésben, mélyreható változtatásokat szeretne bevezetni az EU bizottság. Kiterjedne a borágazat minden területére a szőlőtermeléstől a borászati technológián át az értékesítésig.

Az Európai unió 500 millió Eurót költ a túltermelésből fakadó többlet levezetésére. Ennek nagy része a krízislepárlás. A tárolás és a mustsűrítmény felhasználása pedig a kisebb részt teszi ki.

Mivel a reform célja a piaci egyensúlyának helyreállítása, a feleslegekkel összefüggő valamennyi támogatást, amely nem bizonyult hatékonynak, megszünteti, nevezetesen:

- a lepárlási támogatást,
- a tárolási támogatást,
- a must felhasználásával összefüggésben nyújtott támogatást; ezzel párhuzamosan sor kerülne a „chaptalizálás” (szárazcukrozás) betiltására.

Ezzel együtt megszűnne számos borjelölés. Az újvilág kihívásaként a technológiai szabadság alkalmazását tenné lehetővé az O.I.V. által szabott kereteken belül. Emellett 400 000 ha szőlőterület kivágását irányozza elő, mely jelentősen csökkentené az Európai területeket, de nem oldaná meg a helyzetet, csak a harmadik országokat segítené előtérbe kerülni. A vita elég heves, várhatóan 2007 évben lesz új bortörvénye az EU-nak és ezzel egyidőben Magyarországnak.

A fenti adatok és a hatóságok parttalan próbálkozásaira egy megoldás lehet a borászati termékek értékeik megbecsülését szem előtt tartó újszerű hasznosítás. Erre adhat megoldást a membrántechnika, mint egy dinamikusan fejlődő módszer.

2.7. Membránműveletek

A membránműveletek a modern szétválasztási eljárások sorába tartoznak. Alapelve: egy segédanyag és a komponensek tulajdonságbeli különbségeinek segítségével való szétválasztás.

A segédanyag a membrán, a komponensek tulajdonságai közül az oldódási képesség, vagy a diffúziós sebesség, vagy a molekulaméret az, ami ebben az eljárási módokban szerepet kapnak. Membránműveletnek tekinthető minden olyan művelet, amelyben valamilyen hajtóerő hatására szelektív transzport megy végbe a membránon. A membrán egy féligáteresztő hártya, amely két vagy több komponensből álló elegy egyes komponenseit átereszt, más komponenseit részben vagy teljesen visszatartja (Fonyó és Fábry 1998, Bélafiné 2002).

2.7.1. Membrán műveletek csoportosítása

A 4. táblázatban felsorolt műveletek más-más membránt, illetve anyagtulajdonságot használnak ki, illetve még abban is különböznek miszerint segédanyagot vagy segédenergiát használnak-e fel. Összefoglaló táblázatban látható az alkalmazott hajtóerő, anyagátadási mechanizmus különbségek. Két nagy csoportra oszthatók eszerint:

- Membránszűrési eljárások
- Anyagátadási membránműveletek

4. táblázat Membránműveletek felosztása

	Művelet	Hajtóerő	Anyagátadási mechanizmus	Áthaladó komponens
Membránszűrési eljárások	Mikroszűrés(MF)	nyomáskülönbség	konvekciós szitahatás	oldószer
	Ultraszűrés(UF)	nyomáskülönbség	konvekciós szitahatás	oldószer
	Nanoszűrés (NF)	nyomáskülönbség	konvekciós szitahatás	oldószer
	Fordított ozmózis (RO)	nyomáskülönbség	diffúzió	oldószer
Anyagátadási membránműveletek	Pervaporáció (PV)	gőznyomás különbség	diffúzió	oldószer
	Membrán desztilláció (MD)	hőmérséklet különbség	diffúzió	oldószer
	Ozmotikus desztilláció (OD)	ozmózisnyomás különbség	diffúzió	oldószer
	Membrán abszorpció (MA)	koncentráció különbség	diffúzió	oldott anyag
	Membrán extrakció (ME)	koncentráció különbség	diffúzió	oldott anyag

2.7.2. Membrán jellemzők

A fent említett membránok mindegyike jellemezhető különböző mérőszámokkal. Az egyik legfontosabb jellemző a hatékonyság és gazdasági számítások alapjának számító szűrlet (permeatum) fluxus:

$$J = \frac{V_p}{F * t} \quad (1.)$$

J, a permeatum fluxusa tehát megadja, hogy mekkora permeatum mennyiség (V_p) halad át egységnyi membránfelületen (F), egységnyi idő alatt (t). [m^3/m^2h vagy l/m^2h]

Hogy hogyan viselkedik egyes komponensekkel szemben a membrán azt a membrán visszatartása határozza meg

$$R = \frac{c_r - c_p}{c_r} = 1 - \frac{c_p}{c_r} \quad (2.)$$

Itt a c_r a sűrítmény koncentrációjának és a c_p a permeatum koncentrációjának arányát kapjuk meg adott komponensre nézve.

A szűrési folyamatok összehasonlításának alapja a sűrítési arány lehet. Azaz azonos sűrítési arány esetében lehetséges összehasonlításokat tenni.

$$f = \frac{V_f}{V_p} \quad (3.)$$

A sűrítési arány tehát a betáplált elegy (V_f) és a permeatum térfogatának (V_p) arányát mutatja meg

Fontos jellemző még a kihozatal:

$$Y = \frac{V_p}{V_f} = \frac{(c_f - c_r)}{(c_f - c_p)} \quad (4.)$$

ahol c_f a betáp koncentrációja
 c_r a sűrítmény koncentrációja
 c_p a permeatum koncentrációja

2.7.3. Membránszűrés

A membránműveletek legelterjedtebb formája a szűrés, illetve a szűrés egy speciális alakja a sűrítés.

Az alapelv hasonló a klasszikus szűrési eljáráshoz: a membrán egy olyan réteg, amely több komponensből álló elegyet úgy választja szét két "fázisra", hogy az egyes

komponenseket átereszt, másokat visszatartja. A folyamat hajtóereje a membrán két oldalán kialakuló nyomáskülönbség.

A membránszűrést viszont már kétféleképpen lehet alkalmazni.

Az egyik felhasználási módot, akkor szokták használni, ha a szűrendő anyag koncentrációja kisebb 0,1%-nál. Ekkor a szűrendő anyagot merőlegesen vezetjük rá a membránra. Megfelelő nyomást biztosítva a membrán pórusméretétől kisebb koagulátumok, részecskék, molekulák maradnak vissza. Így nyerjük ki az általunk kívánt tisztaságú permeátumot, azaz szűrletet. A visszamaradt anyagok tehát kialakítanak egy gélréteget, amin keresztül már nem képes áthaladni a kívánt komponens vagy komponensek, ezért gazdaságos csak a kisebb koncentráció tartományában használni. Ez az eljárás tulajdonképpen a klasszikus szűrési módszer, úgy is modellezik. Ezek szerint van szitaeffektus, mélységi szűrési és három dimenziós szűrési elmélet.

Ezt az eljárási módszert nevezzük "dead-end" szűrésnek.

A másik membránszűrési technológia a "cross-flow", vagy keresztáramú szűrés. Ekkor a szűrendő anyagot tangenciálisan vezetjük a membrán felületére. Ez a módszer már a nagyobb koncentrációjú anyagok szűrését is lehetővé teszi, a sűrítést pedig csak ezzel az eljárással lehet véghez vinni. A szűrendő anyag ilyenkor nagy sebességgel áramlik és a membrán két oldalán kialakuló nyomáskülönbség hatására az egyes komponensek átvándorolnak a membrán másik oldalára. A nagy sebességgel cirkuláltatott anyag lesodorja a membrán felületéről a kialakuló gélréteget, ezzel a szűrési idő növelésével nem lassul úgy a szűrési teljesítmény, mint a "dead-end" eljárásnál.

Az elválasztott molekulák mérete szerint lehet osztályozni a membránszűrési műveleteket.

Így létezik:

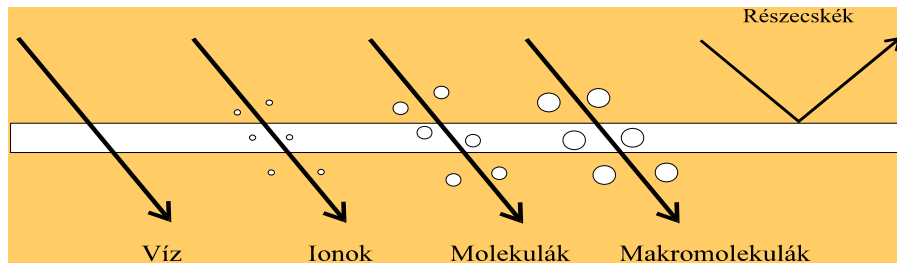
- mikroszűrés
- ultraszűrés
- nanoszűrés
- fordított ozmózis

A membránszűrőket **négy csoportba osztjuk** a pórusméret illetve elválasztási élességük alapján:

1. Mikroszűrés:

pórusméret: 0,1-10 μm

hajtóerő: $\Delta p = 1-3 \text{ bar}$



8. ábra Mikroszűrés elvi vázlata

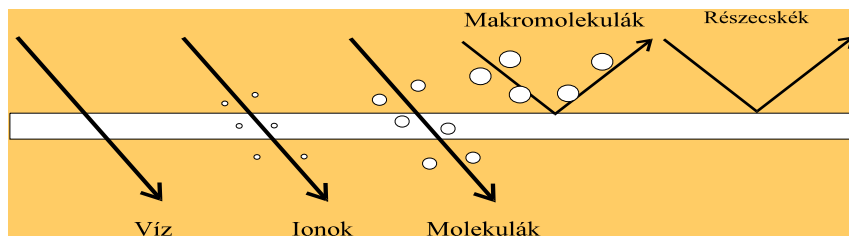
A mikroszűrést leginkább a többi membránművelet előtt szokás alkalmazni előszűrő, tisztító eljárásként. Ekkor a leválasztandó részecskék nem oldott formában vannak jelen az elegyben, hanem lebegő részecskék, szuszpenzió vagy emulzió formájában. Alkalmazható mikrobiológiai stabilizátorként, hiszen a mikroorganizmusok közül a baktériumokat és gombákat el lehet távolítani. A nagy pórusméret nagy permeatum fluxust eredményez. Lehet klasszikus dead-end vagy keresztirányú cross-flow eljárásban alkalmazni. Alkalmos folyamatos illetve szakaszos üzemmódban is.

2. Ultraszűrés:

pórusméret: 0,01-0,1 μ m

vágási érték: 1000-10000 kDa

hajtóerő: 3-8 bar



9. ábra Ultraszűrés elvi vázlata

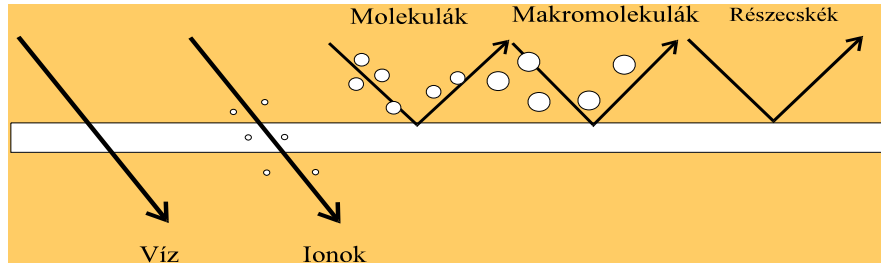
Az ultraszűrőkkel a kolloid méretű részecskéket lehet kiszűrni. Ezzel együtt alkalmas mikroorganizmusok, iszap és nagy tömegű vegyületek szétválasztására. Jellemző számadat a vágási érték (MWCO, molecular weight cut off), ami megadja, hogy mekkora molekulatömegű komponenseket tart vissza a membrán 90%-ban. Alkalmazott membránok általában 1000-1millióDa vágási értékűek. Az alkalmazott nyomás pedig valamivel nagyobb a mikroszűrés esetében alkalmazottakétól.

3.Nanoszűrés:

pórusméret: 1nm-10nm

vágási érték: 100-500 Da

hajtóerő: 10-30 bar



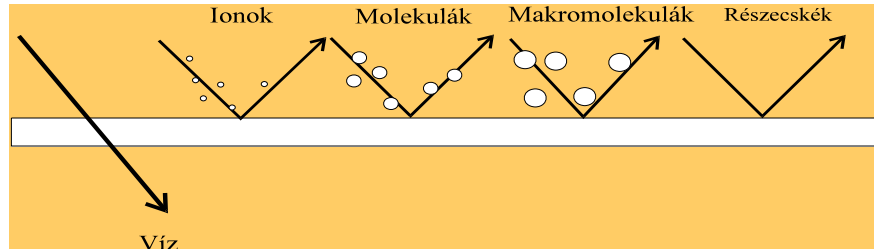
10. ábra Nanoszűrés elvi vázlata

4. Fordított ozmózis:

pórusméret: 0.1nm-1nm

vágási érték/visszatartás: sómolekulák 99.9%-os

hajtóerő: 10-60 bar



11. ábra Fordított ozmózis elvi vázlata

2.7.4. A fordított ozmózis (RO) és a nanoszűrés (NF)

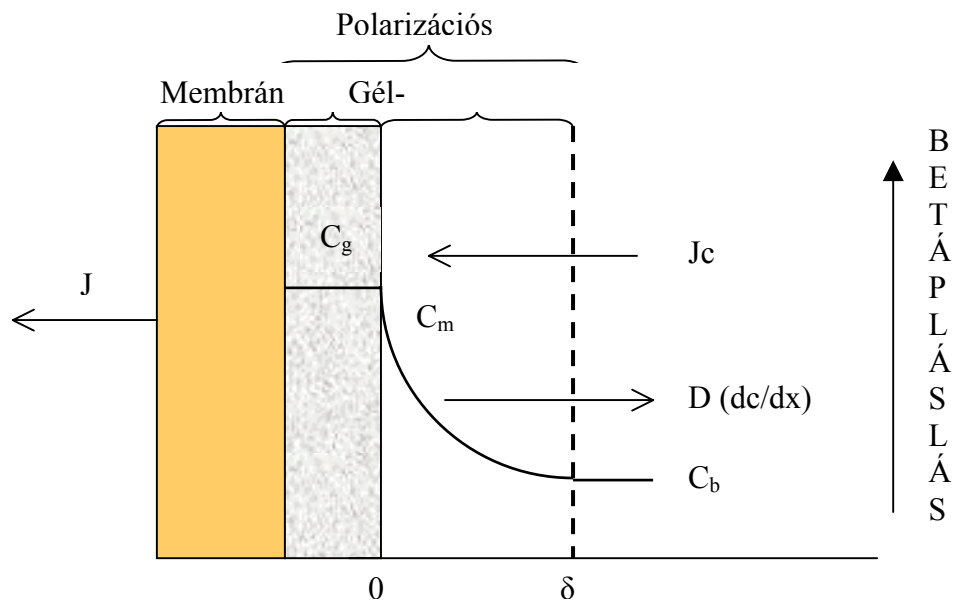
Kis molekulasúlyú oldott anyagot tartalmazó oldatok szétválasztására alkalmazzák ezeket az eljárási módszereket. Kiemelten a szervesetlen sók és kis szerves molekulák, mint glükóz vagy szacharóz elválasztása az oldószerrel (víz). Az ultraszűrés és az RO/NF eljárás azonos elveken alapszik, különbség ennek ellenére kézenfekvő. Az ultraszűrés és a nanoszűrés/ fordított ozmózis között a különbség az oldott anyag méretében van. Tehát logikusan, az utóbbi membránok nagyobb hidrodinamikai ellenállással rendelkeznek, sőt a kisebb molekulasúlyú anyagok szabadon áramolhatnak keresztül az ultraszűrő membránon.

Mivel ezen membránoknak nagy az ellenállása, ezért nagyobb nyomást kell létrehozni ahhoz, hogy az oldószer átáramoljon a membránon. Az alkalmazott nyomást még inkább meg kell növelni akkor, ha az ozmotikus nyomást is le kell küzdeni. Ezek figyelembe vételével az RO/NF eljárásokat a porózus membránokat használó (UF, MF) illetve a nem porózus membránokat használó (pervaporáció/ gáz szétválasztás) membrántechnológiák közé illeszthetjük.

2.7.5. Membránszűrési folyamatok modellezése

Anyagátadási modell

A „cross-flow” szűrési folyamat során ugyan a keresztáram tisztítja a membrán felületet, de az anyagátjutás következtében a membrán közelébe földúsul az anyag. Ennek a polarizációs rétegnek az ellenállása abban nyilvánul meg, hogy a koncentrációgradiensre ellentétesen, azaz a főtömeg felé kezdenek a komponensek áramlani.



12 ábra keresztáramú szűrés ábrázolása

Az állandósult áramlási, hőmérsékleti, és nyomásviszonyok esetén a két áramlás kiegyenlíti egymást.

$$J(c - c_p) = D \frac{dc}{dx} \quad (5.)$$

a differenciál egyenletet rendezve, a határok az alábbiak szerint alakulnak

a diffúziós úthossz (x) 0-tól a határréteg vastagságáig δ -ig tart
a koncentráció (c) a főtömeg koncentrációja (c_b) és a membrán melletti koncentrációja
határozza meg (c_m)

$$J \int_0^{\delta} dx = D \int_{c_m}^{c_b} \frac{1}{c - c_p} dc \quad (6.)$$

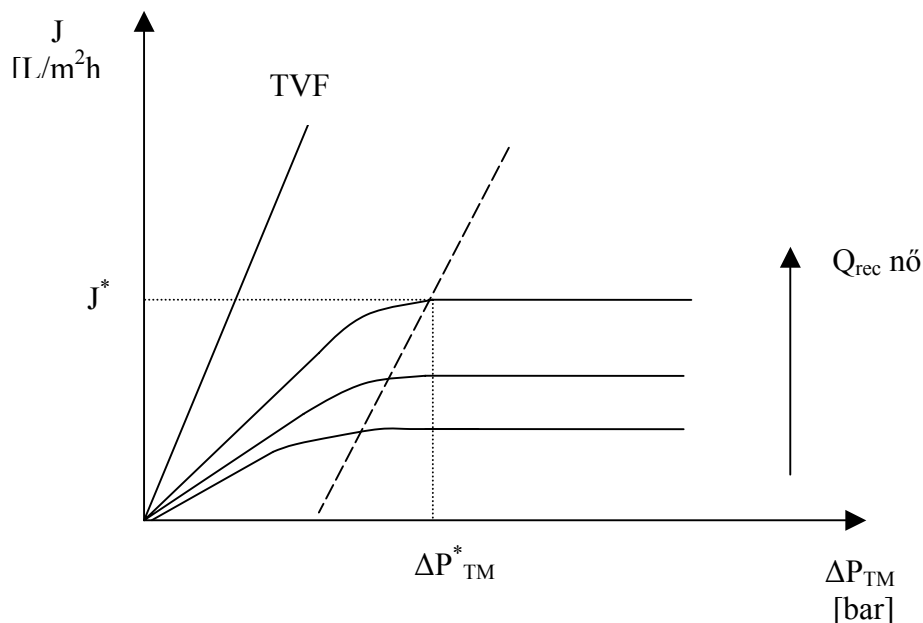
Integrálás és rendezés után a következőket kapjuk a fluxusra meghatározva

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = k * \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \quad (7.)$$

ahol a δ a hidrodinamikai határréteg vastagságát [m] jelöli, a $D/\delta = k$ az anyagátadási együtthatót [m/s] határozza meg.

Az áramoltatás sebességét csökkentve a gélréteg ellenállása növekszik egészen addig, amíg a felületi koncentráció értéke nem éri el azt a határértéket, ahol az oldott anyag kirakódik a membrán felületére. Az ekkor kialakuló gélréteg-koncentráció (c_g) a kiüledett molekulára jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandó értékévé válik.

Az alkalmazott nyomás növelésével a fluxus egyenes arányban növekszik a tiszta víz esetén (TVF, tiszta víz fluxus). Amennyiben oldatot szűrünk, a fluxus görbe felvesz egy bizonyos értéket és a fölé nem vihető, mivel a gélréteg és az oldat főtömegének koncentrációkülönbsége folytán kialakult ellenáramú diffúzió szabályozza azt, ez a kritikus fluxus (J^*) és a kritikus nyomás (ΔP_{TM}^*) értéknél következik be.



13.ábra Permeátum fluxus változása transzmembrán nyomáskülönbség hatására

Erre az állandósult állapotra a következő összefüggés érvényes, feltételezve hogy a gélréteg koncentrációja jóval magasabb a permeátuméhoz viszonyítva, azaz $c_p \sim 0$.

$$Jc = D \frac{dc}{dx} \quad (8.)$$

A szeparálást követően hasonlóan az előzőekhez választjuk határoknak a gélréteg vastagságát illetve a gélréteg koncentrációját. A következő egyenletet kapjuk

$$J \int_0^{\delta} dx = D \int_{c_b}^{c_g} \frac{dc}{c} \quad (9.)$$

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_g}{c_b} = k \ln \frac{c_g}{c_b} \quad (10.)$$

Amennyiben a betáplálás azonos koncentrációban történik, úgy az egyenletben a koncentrációhányados is állandó. Ebben az esetben a fluxus csak az áramlási viszonyoktól függ. Mivel a fizikai tulajdonságoktól függ az áramlás, ha adott állandó viszonyok mellett végezzük a szűrést, akkor csak a modul geometriájától függ a szűrletteljesítmény.

Ellenállás modell

Az ellenállás modell az össze membránszűrési eljárásra alkalmazható, annyival kiegészítve, hogy az RO esetén már az későbbiekben említett ozmotikus nyomással is számolni kell. A modell alapja Ohm törvénye szerint alakul (Cheryan 1998)

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m^* + R_p^* + R_f^*} \quad (11.)$$

A fluxust tehát az alkalmazott transzmembrán nyomásesés (ΔP_{TM}) és az ellenállások összegének hányadosa adja. Az ellenállások a membrán anyagának ellenállása R_m , a gélréteg ellenállása és a határréteg ellenállásának összegéből álló polarizációs réteg ellenállás (R_p) és az eltömődésből származó ellenállás (R_f) összegeként értelmezhető.

Desztillált víz esetén a képlet egyszerűsödik, hiszen nem alakul ki gélréteg, így polarizációs ellenállás és eltömődésből származó ellenállás sem jelenik meg.

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_m^*} \quad (12.)$$

Az oldatok esetén viszont az előbb elhagyott tényezők fellépnek, és egy többváltozós rendszert alkotnak.

$$R_p + R_f = f(Q_{rec}, c_b, T, \eta) \quad (13.)$$

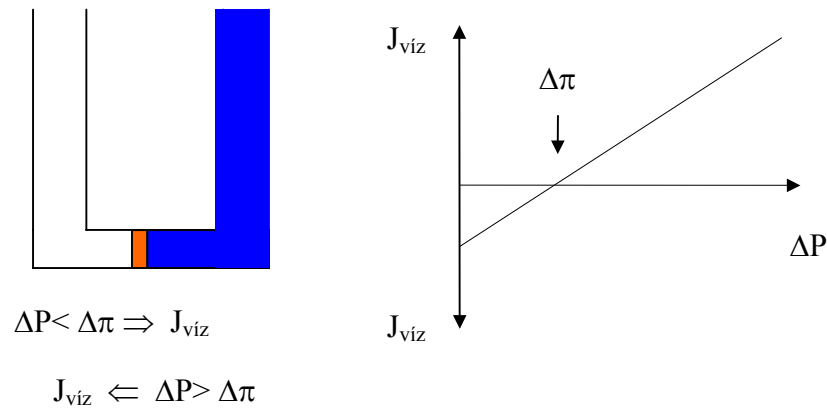
Az ellenállások hőmérsékletfüggőségét a viszkozitás bevezetésével szüntetjük meg.

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{\eta(R_M + R_P + R_F)} \quad (14.)$$

ahol η a szűrlet viszkozitása [Pas]

Ozmózis nyomás modell

A membránszűrési folyamat egyik megbízható leíró modellje az ozmózisnyomás modell.



14. ábra Ozmotikus szűrési modell

A 14. sz. ábra sematikusabban ábrázolja a víz elválasztását, membrán segítségével sós oldattól. A membrán szempipermeábilis, azaz az oldószer (víz) számára átjárható, míg az oldott anyag (só, cukor) nem képes áthaladni rajta. Ahhoz hogy a tiszta víz átáramoljon a membrán másik oldalára az alkalmazott nyomásnak nagyobbak kell lennie az ozmotikus nyomástól. A 14. ábráról látszik, hogy ha kisebb nyomást alkalmaznak mint az ozmotikus ($\Delta P < \Delta \pi \Rightarrow J_{\text{víz}}$), akkor a természetes konvekció jönne létre. Tehát a koncentráció kiegyenlítődére törekedne a folyamat, azaz víz áramlana a nagyobb koncentrációjú térbe (kék színű térbe). Ha viszont a nyomást megnöveljük az ozmotikus nyomás fölé az oldószer elhagyja a nagyobb koncentrációjú teret ($J_{\text{víz}} \Leftarrow \Delta P > \Delta \pi$). Az ebben az időben létrejött effektív vízfluxust (permeátum fluxus) a következő egyenlet írja le, feltételezve azt, hogy só (oldott anyag) nem jut át a membránon:

$$J_{\text{víz}} = B(\Delta P_{TM} - \Delta \pi) \quad (15.)$$

A fordított ozmózis eljárás esetén használt nyomás értéke 20 és 100 bar között változhat, a nanoszűrésnél ugyanez az érték csak 10 és 80 bar között változik. Az ultraszűrés és mikroszűréssel ellentétben a fent tárgyalt eljárásokban használt membránok anyaga közvetlenül hat az anyagátadási együtthatókra. Más szavakkal, a membránok anyaga jobban befolyásolja az oldószer anyagáramát, mint az oldott anyagét. Tehát itt fontos szerepe van a membránok anyagának kiválasztásának, mivel a szűrési tulajdonságait közvetlenül határozzák

meg. Tehát nagy eltérést az ultraszűrés/ mikroszűrés és a fordított ozmózis között a membránok pórus méreteinek különbsége adja. A szétválasztási tulajdonságban lévő eltérés pedig a kémiai ellenállás-különbségen alapszik.

2.7.6. Alkalmazott membránok

Három nagy csoportra oszthatók a membránok anyaguktól illetve gyártásuktól függően.

Egy jelentős csoportja az RO asszimmetrikus membránoknak, fázis inverzióval készül. Ezen a membránok alapanyagai: cellulóz észterek, pontosabban cellulóz-diacetát és cellulóz-triacetát. Ezek az anyagok egy kiváló sótalanítást tesznek lehetővé. Hátrányuk az, hogy a kémiai biológiai és fizikai behatásokra kevésbé ellenállóak. Az alkalmazott hőmérséklet 30 °C alatti, a pH 3-7 közötti érték, a polimerek hidrolízisének elkerülése céljából. A biológiai hatásokkal szembeni rossz ellenállás visszaveti a cellulóz-acetátok elterjedését az iparban, mivel már cukrok szűrése esetén nagy lehet a veszély egy esetleges befertőzésnek.

A másik reflektált csoport az aromatikusan poliamidok. Ezek az anyagok nagy szelektivitást produkálnak, de kisebb a permeátum fluxus. Előnyük még az, hogy nagyobb pH intervallumban képesek dolgozni, nevezetesen 3-9 pH-n.

A harmadik osztályba sorolhatók a polibenzimidazolok, poliamid-dehidrazidok és a poliimidek.

A másik fontos szerkezete a membránoknak a kompozit membránok. Ez a típusú membrán egy felső és egy alsó rétegből áll. A membrán gyártásakor először egy porózus alapot hoznak létre, majd különböző módusokkal alakítják ki a felső réteget.:

- merítéses alapozás,
- helyben polimerizáció,
- érintkező felület polimerizációja.

A fordított ozmózis használata két csoportra osztható. Az egyik, a klasszikus tisztítás, amikor a termék a permeátum. A másik csoport a töményítés, ekkor a termék a sűrítmény, cél a minél nagyobb koncentráció.

A legfontosabb terület az ivóvíz sótalanítása brakkvízből illetve tengervízből. Az RO-t használják még az élelmiszeriparban a különböző termékek besűrítésére, a galvanizáló üzemekben, a szennyvíz koncentrálására, szárító üzemekben, a tej porlasztva szárításának előkészítésére.

5. táblázat A nanoszűrés összefoglalása

membrán típusa	Kompozit
membrán vastagsága	alsóréteg: 150 μm ; felső réteg: 1 μm
membrán pórusmérete	< 2nm
hajtóerő	nyomás (10- 40 bar)
szétválasztás modellezése	oldódásos- diffúziós elmélet
membrán anyaga	poliamid (érintkező felület polimerizációval kialakítva)
főbb alkalmazások	- brakk víz sótalanítása - vízlágyítás - szennyvíz kezelés - színezőanyag visszatartás (textilipar)

6. táblázat A fordított ozmózis összefoglalása

membrán típusa	asszimmetrikus vagy kompozit
membrán vastagsága	alsóréteg: 150 μm ; felső réteg: 1 μm
membrán pórusmérete	< 2nm
hajtóerő	nyomás brakk víz: 15-25 bar tengervíz: 40-80 bar
szétválasztás modellezése	oldódásos- diffúziós elmélet
membrán anyaga	cellulóz-diacetát, aromatikus poliamidok, poliamidok és poli-éterek
főbb alkalmazások	- brakk víz és tengervíz sótalanítása - ultratiszta víz gyártása (elektronikai ipar) - élelmiszeripari sűrítmények készítése

2.8. Membrános sűrítési kísérletek

Az eddig végzett kísérletek általában csak egy membrán típust próbáltak használni a mustok sűrítésére. Mivel az RO membrán majdnem csak tiszta vizet enged át, ezért általában erre a membrán típusra határozták meg a kísérleti paramétereket, illetve vizsgálták a besűrítés elérhető mértékét. Ezen kísérleteknek az volt a behatároló tényezője, hogy mint azt a 14. képlet is mutatja az ozmotikus nyomás megnövekedésével az alkalmazott nyomást is növelni kellett, amit viszont nehezen lehet követni. Így a kellő sűrítési mértéket már csak komoly

alkalmazott nyomásokkal lehetne elérni. Az így kapott sűrítményt csak elősűrítményként lehet alkalmazni egy besűrítés folyamatában (HODÚR, és mtsai,1997).

Hasonlóan az almalevekre is készítettek modelleket RO sűrítésre (Alvarez, és mtsai. 1997). A narancs-sűrítmény gyártása viszont már alkalmazott NF membránt is, kombinálva az RO membránnal. Az így elért eredmény lehetővé teszi azt a feltevést miszerint, tisztán fázisátmenet nélküli besűrítést lehet létrehozni. Tehát a két membrán kombinációja, már lehetővé teszi a kellő cukorkoncentráció elérését (Mulder, 1998).

M.Mietton-Peuchot vizsgálta a szárazcukrozás és RO sűrítménnyel való javítás különbségét. Megállapítása szerint alkalmazható az RO membránnal sűrített must tovább erjesztésre is, anélkül hogy számottevő befolyásolása lenne a bor minőségére(Mietton-Peuchot és mtsai 2002).

Rektor és mtsa (2004) anyagátadási membránműveletekkel készítettek sűrítményeket. Ezzel a technikával el lehet érni a nagyobb koncentrációt, de ez egy jóval finomabb eljárás, így nagyobb odafigyelés igényel a gyakorlati alkalmazása esetén.

Borok sűrítését ipari méretekben alkalmazzák az újvilágban. Európában eddig tiltott volt de a borágazati reform szabad utat enged ennek a lehetőségnek is. Eddig általában a borkő-stabilizálásban alkalmazott eljárásként került előtérbe. Ebben az eljárásban a bort addig koncentrálják amíg a borkősav eléri a kiválási küszöböt. Ekkor a gyors borkőkiválást követően szűrik a sűrítményt, majd visszahígítják az elvezetett permeatummal (Oliverogar, 2004).

Az alkoholmentes borok készítésének módja lehet a membrántechnika, ahogy Takács és mtsai (2005) megállapították. De ezekre a célokra már inkább az anyagátadási membránműveleteket, membrándesztilláció vagy ozmotikus desztilláció használják.

3. KÍSÉRLETI CÉLKITŰZÉSEK

A borászati ágazatban fellépő világméretű túltermelés megoldása lehet, egy vagy több olyan termék készítése, mely nem jelentkezik a borpiaci kínálatban. Ilyenek lehetnek az alkoholmentes vagy alkoholszegény sűrítmények. Ezért munkám során vizsgáltam a membrántechnika segítségével készített sűrítmények elméleti és kísérleti megvalósíthatóságát. Vizsgálataim két részre bonthatók a kiindulási anyag szerint. Első részben szőlőmust volt a kiindulási anyag. Míg a második részben alapanyagként bor szerepelt. Mindkét esetben az alábbi részcélokat tűztem ki:

1.) A mustsűrítési kísérletek során

- A nanoszűrés és fordított ozmózissal történő sűrítés megvalósíthatóságának és hatékonyságának vizsgálata laboratóriumi berendezéseken.
- A műveleti paraméterek változtatásának vizsgálata a membrán viselkedésére.
- Az optimális működési paraméterterek meghatározása matematikai modell segítségével laboratóriumi készülék esetén.
- A méretnövelési számításokhoz szükséges együtthatók meghatározása a felállított matematikai modellek segítségével.
- Az optimális működési feltételek meghatározása üzemi méretben a méretnövelési számítások alapján.
- Az optimális „vágási pont” meghatározása a két szűrési tartomány (NF,RO) között dinamikus programozás segítségével.
- A hagyományos mustsűrítési eljárás (bepárlás) és a kétlépcsős membránsűrítési (ROés NF) eljárás gazdaságosságának összehasonlítása

2.) Borsűrítési kísérleteim során

- A különböző membránok alkalmasságának, hatékonyságának és viselkedésének vizsgálata.
- A műveleti paraméterek hatásainak kimérése a bor összetevőinek koncentrációjára, illetve a permeátum fluxusára
- Egy leíró matematikai modell készítése, mely kiterjed a paraméterek által befolyásolt összetevők kihozatalára, illetve a fluxusokra.
- A műveleti és gazdasági optimumok meghatározása a kapott modellek segítségével.

3.) Javaslatot teszek adott kapacitású sűrítő üzem komplex membrántechnológiai megoldására.

4. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Mivel a kiindulási anyagaim különbözőek voltak, a fejezetben külön jelennek meg a mustsűrítési kísérletekben és a borsűrítési kísérletekben használt anyagok és berendezések. A mustsűrítési technológiához több irodalmi adat kapcsolódott így ott az eljárás illetve membrán kiválasztás már a publikált adatokra épült.

4.1. Mustsűrítés

Munkám során gyakran talákoztam azzal a gyakori problémával, hogy a mustok javítására használt vegyes must-sűrítmény kedvezőtlenül befolyásolta az eredeti must illetve az abból készített bor ízét. Ezért kedvező lenne, ha borvidéken belül, vagy borgazdaságon belül lehetne differenciálni a sűrítendő must fajtáját, minőségét. Azaz kisebb kapacitású mustsűrítő berendezésekkel önállóan, önellátóan lehetne megoldani ezt a problémát. A membrántechnika segítségével gyümölcs sűrítmények készítése már ipari méretekben is megvalósult. Kísérleti úton Mulder és mtsai (1997) szerint alkalmas a vegyes membrántechnika alkalmazása a gyümölcs levek sűrítésére. Ezekből a tapasztalatokból kiindulva az alábbi alapokkal készítettem munkámat:

7. táblázat Mustsűrítés kiindulási anyagai

Fajta	Évjárat	Származási hely	Alkalmazott előkezelés	Tartósítási eljárás	Sűrűség (ref %)
Furmint Must	1998	Tokaji borvidék	Egyszerű ülepítés	Képezés 1500 mg/L	16
Furmint-Hárslevelű Must	1998	Tokaji borvidék	Egyszerű ülepítés	Képezés 1500 mg/L	16,5

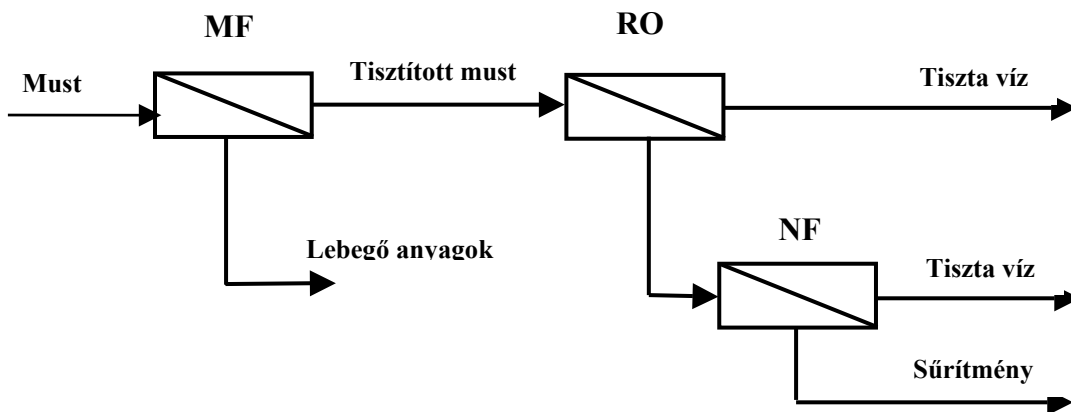
8. táblázat Mustsűrítési kísérletek során használt membránok és jellemzőik

Szűrési tartomány	Membrán típusa	Membrán anyaga	Gyártó	Sóviasszatartás (%)	Vízfluxus (L/m ² h) $\Delta P_{TM}=40$ bar	Felület (m ²)
Fordított ozmózis	R15A	Poliamid	Millipore	95	15	0,3
Nano-szűrés	R75A	Poliamid	Millipore	85	80	0,3

4.1.1. Kísérlet menete

A sűrítendő anyagot, ami ülepitett, kénnel tartósított must volt, először egy előszűrőként használt mikroszűrő membránra (MF) vezettem „cross flow” technológiával. Ez az eljárás tulajdonképpen a tisztítás szakasza, amikor a lebegő részecskék illetve mikroorganizmusok kiszűrése történik, mivel kísérletben nem szerepel mérendő, befolyásoló faktorként.

Ezt követi az elősűrítés, ez fordított ozmózis (RO) segítségével történt, majd a sűrítés nanoszűréssel (NF), ami már lehetővé teszi a 40 m/m %-os koncentráció elérését. A kísérlet menet természetesen azt hozta, hogy a különböző műveleti paramétereken készített elősűrítvényeket equalizáltam, majd ezzel az eleggyel folytattam a sűrítést.

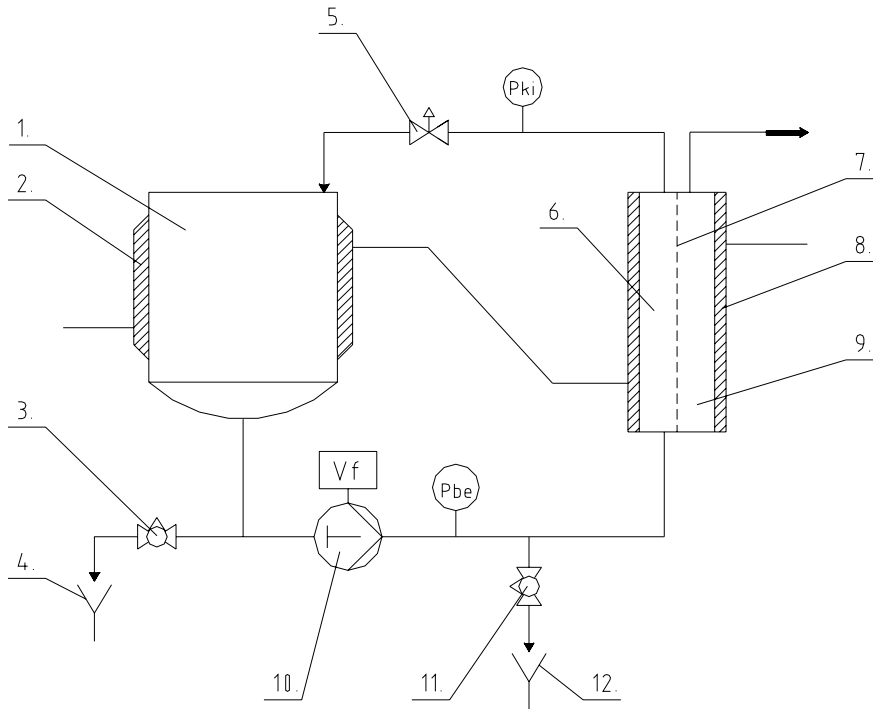


15 ábra A mustsűrítési kísérlet elvi rajza

A kísérlet során változtattam a műveleti paramétereket. Mindkét szűrési tartományban azonos feltételeket állítottam be az összehasonlíthatóság megtartása miatt. A kísérlettervben a paraméterek szélsőértékeit használtam. A három műveleti paraméter (hőmérséklet, transzmembrán nyomáskülönbség, recirkulációs térfogatáram) szélsőértékeit a must és a berendezés határozta meg. Az alkalmazott értékek a Kísérletterv fejezetben láthatók.

4.1.2. Készülék:

Méréseim során egy, a MILLIPORE cég által gyártott laboratóriumi készüléket használtam. A készülékben $0,3 \text{ m}^2$ felületű spirál tekercs membrán volt cserélhető.



16. ábra Millipore laboratóriumi berendezés elvi vázlata

A készülék:

1.-betáp.tartály; 2.-temperáló köpeny; 3.-tartály leeresztő szelep; 4.-végsűrítmény felfogó edény; 5.-fojtó szelep; 6.-retentátum oldal; 7.-RO v. NF membrán; 8.-temperáló köpeny; 9.-permeátum oldal; 10.-nagy nyomású szivattyú; 11.-membrán tér leeresztő szelep; 12.-maradék sűrítmény felfogó edény.

A berendezés variomotorral készült szivattyúval (10) volt ellátva, így annak teljesítmény szabályozásával tudtam beállítani az igényelt recirkulációs térfogatáramot. A vezetékbe épített rotaméter segítségével ellenőriztem ennek mennyiségét.

A mérések folyamán az 5.-fojtó szelep segítségével állítottam be az igényelt nyomást, amit a membrán retentátum oldali be- és kilépő pontján mértem. A hőmérsékletet a hűtőköpenybe (2,8) cirkuláltatott hűtőfolyadék mennyiségével tudtam beállítani, és a hálózati szeleppel szabályozni. A mérések folyamán megfelelő időközönként vettem mintát a 3. szelep

segítségével. A méréseket követően a 3 és 11 leeresztő szelepek segítségével tudtam leüríteni a berendezést.

A méréseket a kellő összehasonlíthatóság miatt, azonos membrán tisztítási és regenerálási folyamattal készítettem elő a következő mérési ponton végzett kísérletre.

A mérés folyamán vett minták sűrűségét egy PZO gyártmányú RL-1 jelzésű Abbe típusúasztali refraktométerrel mértem. A méréseket mindig az előírt kalibrálást követően végeztem el.

4.2. Borsűrítés

Munkám legfőbb célja a megtermelt felesleg levezetése. Alternatív megoldásként fölvetődik egy olyan sűrítmény készítése, mely gyógyhatású készítményként alkalmazható lenne a továbbiakban. Ennek alapja egy olyan összetételű sűrítmény, melyben az egészségre pozitív hatással bíró anyagok földúsulva jelennek meg, míg a káros anyagok mennyisége csökkentett mértékben jelentkeznek.

4.2.1. Kiindulási anyagok és vizsgált membránok jellemzői

A problémás borok fajtaösszetétele erősen eltolódik a tájborok, minőségi borok irányába, mivel a magasabb minőségek eladása jobban megoldott.

Ezek alapján a mérések választott kiindulási anyagai minőségi borok.

9. táblázat A borsűrítési kísérletek kiindulási anyagai és jellemzői

Fajta	Évjárat	Származási hely	Alkohol (v/v%)	Cukor (g/L)	Sav (g/L)	Kénessav (mg/L)	Összes extrakt (g/L)	Cukor mentes extrakt (g/L)	Illósav (g/L)
Tokaji Hárslevelű	1998	Tokaji borvidék	13,11	19,4	7,0	159	41,1	22,7	0,6
Tokaji száraz szamorodni	2001	Tokaji borvidék	13,3	2,1	8,0	118,2	28,7	26,0	1,1
Egri cabernet sauvignon és merlot	2002	Egri borvidék	12,5	4,3	5,2	133,0	31,4	27,9	0,7
Tokaji Hárslevelű	2004	Tokaji borvidék	11,1	21,3	6,2	110,3	43,1	20,9	0,5

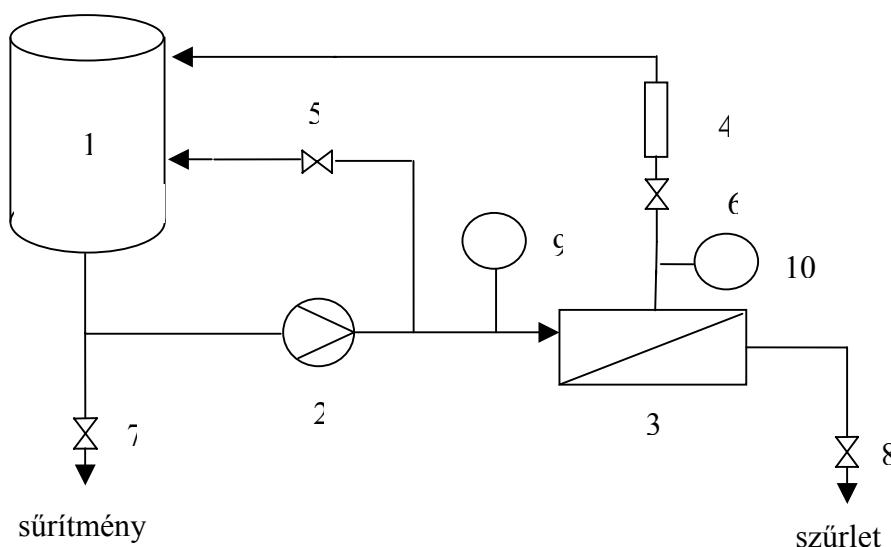
10. táblázat Borsűrítési kísérletek során alkalmazott membránok (használati sorrendben)

Kód	Gyártmány	Típus	Jellemző	Felület
BF5D	Berghoff	fordított ozmózis	95%-os sóvisszatartás	F=0,02 m ²
K20	KÉKI	nanoszűrő	20%-os sóvisszatartás	F=0,02 m ²
K30	KÉKI	nanoszűrő	30%-os sóvisszatartás	F=0,02 m ²
NF 200	Dow-Filmtec	nanoszűrő	75%-os sóvisszatartás	F=0,0465 m ²
XN45	Trisep	nanoszűrő	90%-os sóvisszatartás	F=0,0465 m ²

4.2.2. A méréshez használt készülékek (használati sorrendben):

- Fordított ozmózis: DDS típusú RO lapszűrő (BF5D membrán)
- nanoszűrő Hidrofilt gyártmányú lapmembrános (K20, K30 membrán)
- Nanoszűrő: Tanszéken épített kísérleti berendezés (NF 200, XN45 membrán)

A berendezések hasonló építésűek, mint a Millipore gyártmányú készülék. Attól csak méreteiben különböznek, működési elvben nem.

**17. ábra** Általános készülék vázlat

1-puffertartály 2-szivattyú 3-membrán 4-rotaméter 5-by-pass szelep 6-fojtószelep 7- 8-mintavevő szelep 9-10-nyomásmérő

Tehát a méréseket minden esetben az alábbiak szerint végeztem el.

A 1-puffertartályból rávezetem a bort a 2-szivattyún keresztül a 3-membrán felületére. A membrán után egy 6-fojtószelep segítségével állítottam a nyomást. A rendszerbe beépített 5-by-pass szelep segítségével állítottam be a recirkulációs térfogatáramot. A membrán be-és kivezető oldalán egy-egy 9-illetve 10-nyomásmérő, a tartályba helyezett hőmérő, és a beépített 4-rotaméter segítségével tudtam ellenőrizni a folyamat lefutását. A mintákat a 7-illetve 8-mintavevő szelepeken tudtam kivenni.

4.2.3. Vizsgált paraméterek és alkalmazott módszerek

A mérések folyamán mértem a fluxust és analitikai úton határoztam meg -a borászati technológiában gyakorlati szinten is használt módszerekkel- az alábbi összetevőket mind a permeatumban, mind a retentatumban:

- Alkohol
- Cukor
- Sav
- Szabad kénessav
- Összes kénessav
- Összes extrakt
- Cukormentes extrakt
- Illósav

Alkohol tartalom meghatározás

Az alkoholtartalom mérésére a borászatban használatos Rebelein módszerrel (Török, 1995) határoztam meg.

A mérés alapja: a vizsgálati eljárásban ismert mennyiségű oxidálószer a bor alkoholtartalmát ecetsavvá oxidálja. Az oxidálószer főlöslegben maradt mennyiségét meghatározva megállapítható a bor alkoholtartalma.

Leírás:

- 100 cm³-es széles szájú Erlenmeyer lombikba mérünk: 10 cm³ kálium-kromát oldatot és 25 cm³ 65%-os salétromsavat.
- 100 cm³-es Erlenmeyer-lombikba mérünk 12 cm³ desztillált vizet, néhány darab horzsakövet, 1-2 csöpp szilikonolajat, 1 cm³ bort

- A desztilláló lombikot az előfűtött főzőlapra helyezzük, majd összekötjük üveggyöngyökkel töltött, vízűtő nélküli desztillálófeltéttel. A desztillálófeltét kifolyócsöve a fölfogólombikban lévő folyadékba érjen.
- A forralás és desztillálás 3 percig tart.
- Desztillálás után a feltét kifolyócsövét desztillált vízzel leöblítjük. Az öblítő vizet a desztillátumszedőlombikba fogjuk föl. A szedőlombikot 300 cm³-es jelig töltjük desztillált vízzel.
- A szedőlombikba 10 cm³ kálium-jodid oldatot öntünk. Kálium-jodid oldat: 30 g kálium-jodid és 100 cm³ mol/L-es nátrium-hidroxid oldat desztillált vízzel 1 literre kiegészítve.
- Mágneses keverőn nátrium-tioszulfáttal sárgászöldre titráljuk. Nátrium-tioszulfát oldat: 86,194 g nátrium-tioszulfát kb 500 cm³ desztillált vízben föloldva, 100 cm³ mol/L-es nátrium- hidroxid-oldat, desztillált vízzel 1 L-re kiegészítve.
- 10 cm³ keményítő oldatot adunk hozzá Keményítőoldat: 10 g keményítőt kis adagokban forrásba lévő desztillált vízhez adunk, a forralást az oldat kitisztulásáig folytatjuk, majd lehűtés után 500 cm oldatot adunk hozzá, amely 20 g kálium-jodidot és 10 cm³ mol/L-es nátrium-hidroxidot tartalmaz.
- Nátrium-tioszulfát oldattal a titrálást világoskék színig folytatjuk.
- Bor alkoholtartalmának kiszámítása

$$\text{alkoholtartalom}(g / L) = 4 \times n$$

ahol „n” a nátrium-tioszulfát fogyása cm³-ben

$$\text{alkoholtartalom}(V / V\%) = \frac{4 \times n}{7,9}$$

Cukortartalom meghatározás

A szőlőcukor és a gyümölcscukor (redukáló cukrok) lúgos oldatban réz(II)-ionokat réz(I)-ionokká redukálják. Lúgosítás hatására réz(II)-hidroxid keletkezi, amelynek kicsapódását Seignette-só (kálium-nátrium-tartarát) hozzáadásával akadályozunk meg. 80-100°C-ra való melegítés után a redukáló cukrok hatására téglavörös réz(I)-oxid-csapadék válik ki. A reakciótermékek vagy a főlöslegben adott mérőoldatok maradéka mennyiségét ismerve megállapítható a cukortartalom.

A Rebelein módszer is azonos alapokon a redukálócukrokat lúgos réz-szulfát oldattal oxidálja. Kálium-jodidhozzáadása után a réz(II)-ionokkal egyenértékű mennyiségű jódszabadul föl, amelyet nátrium-tioszulfát-oldattal titrálunk. Az eljárást 28 g/L cukortartalmig alkalmazható.

Leírás:

- 200 cm³-es Erlenmeyer lombikba kimérünk 10 cm³ réz-szulfát-oldatot réz-szulfát oldat: 41,92 g réz szulfátot föloldunk, 10 cm³ 0,5 mol/L-es kénessavat adunk hozzá és desztillált vízzel 1 literre egészítjük ki és 5 cm³ Seignette-só oldatot; Seignette só oldat: 80 g nátrium –hidroxidot és 250 g Seignette-sót 1 literre oldunk, 2 cm³ bort, néhány forrkövet
- A lombikot pontosan másfél percig forraljuk, majd csapvízzel visszahűtjük
- A lombik mozgatása közben a következő sorrendben hozzáadjuk:-10 cm³ kálium-jodid-oldatot (lásd az alkoholmeghatározásánál)-10 cm³ 16%-os kénessavat-10 cm³ keményítőoldatot (lásd az alkoholmeghatározásánál)
- Nátrium-tioszulfát-oldattal krémsárga színig titrálunk. Nátrium-tioszulfát-oldat: 13,777g nátrium-tioszulfátot föl oldunk, 50 cm³ mol/L-es nátrium-hidroxidot adunk hozzá, és desztillált vízzel 1 literre egészítjük ki.
- Vakpróba: az ismert módon elvégezzük a vizsgálatot, bor helyet azonban desztillált vizet használunk. Akkor jók az oldatok, ha a titráláshoz 303+/- 0,25 cm³ nátrium-tioszulfát-oldat szükséges.
- Az eredmény kiszámítása:

$$cukortartalom(g / L) = v - n$$

v= a vakpróbánál fogyott nátrium-tioszulfát-oldat (cm³)

n= a bornál fogyott nátrium-tioszulfát-oldat (cm³)

Általában: $cukortartalom(g / L) = 30 - n$

Savtartalom meghatározása

A titrálható savtartalom a borban vagy a mustban található szabad savgyökök mennyiségét értjük, amelyet borkősavtartalomként fejezünk ki.

Szokás a titrálható savtartalom mértékéül az 1 L bor titrálásához fogyott n-nátrium-hidroxid-oldat cm^3 -einek számát megadni. Ezt milliekvivalensnek (milligram-egyenértéknek) nevezik.

$$\text{Milliekvivalens} = 13,3 \times \text{titrálható savtartalom (g / L)}$$

A bor savait lakmusz, vagy brómtimolkék indikátor alkalmazásával, erős lúg mérőoldatával pH 7,0 eléréséig titráljuk.

Leírás:

200 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikba 15 cm^3 bort mérünk.

A bort forrásig melegítjük, hogy az oldott szénsavat elűzzük, majd visszahűtjük szobahőmérsékletre. 5 csepp brómtimolkék indikátort adunk a borba. Brómtimolkék indikátor: 200 cm^3 96%-os alkoholban 1,2 g brómtimolkéket oldunk, majd desztillált vízzel 1L-re öntjük föl. Az indikátor savanyúközegben sárga, lúgos közegben kék.

A titrálási végpontot nem brómtimolkékkal, hanem piros lakmuspapírral állapítjuk meg azokban a borokban, amelynek színanyaga elfedi az indikátor színét. Akkor 7,0 a folyadék pH-ja, amikor a piros lakmuspapírra vitt csepp körül halványkék gyűrű alakul ki.

0,1 mol/L-es nátrium-hidroxiddal színátcsapásig titrálunk.

Az eredmény kiszámítása:

$$\text{Titrálható savtartalom borkősavban kifejezve (g/L)} = n/2$$

Ahol n- a fogyott nátrium-hidroxid-oldat mennyisége (cm^3)

Kénessav tartalom meghatározása

A kénessav a jódot jodiddá redukálja. A kénessav oxidálásához szükséges jódmennyiség pontosan mérhető, mert a fölöslegben adott jód keményítővel kék színt ad.

A meghatározási módszer a bor egyéb, jódot redukáló anyagait- pl. az ún. reduktonokat- is méri, mert amelynek mennyiségét nagy pontosságú kénessavmérések esetén figyelembe kell venni. A kénessav részben szabad, részben kötött állapotban van a borban. Csak a szabad kénessav redukálja a jódot, ezért az összes kénessavtartalom meghatározása előtt a kötött kénessavat lúggal fölszabadítjuk. A kénessavtartalmat mg/L kén-dioxidban fejezzük ki.

A szabad kénessavtartalom meghatározása:

- 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikba 50 cm³ bort pipettázunk, egy-két kristály kálium – jodidot adunk hozzá, néhány csöpp keményítőoldatot teszünk bele. Keményítőoldat: 5g keményítővel vizes pépet készítünk, és ezt kb. 200 cm³ forrásban lévő vízbe öntjük.
- 10 cm³ kénessavat adunk hozzá.
- Haladéktalanul titráljuk 1/768 mol/L (1,64n) kálium-bijodát-oldattal, amíg a kék szín kb. fél percig nem marad. 1/768 mol/L-es kálium-bijodát-oldat: 0,5076g kálium-bijodátot desztillált vízzel 1 L-re oldunk.
- A zeredmény kiszámítása:

$$\text{szabad – kénessavtartalom}(mg / l) = (20 \times a) \times 0,5 = 10 \times a$$

ahol a-fogyott kálium-bijodát-oldat mennyisége (cm³)

Összes kénessavtartalom meghatározása:

- 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikba 25 cm³ mol/L-es nátrium-hidroxid-oldatot mérünk, 50 cm³ bort pipettázunk hozzá úgy, hogy a pipetta hegye a lúgba érjen. Mol/L-es nátrium-hidroxid-oldat: 40g nátrium-hidroxidot desztillált vízzel 1 l-re oldunk.
- A lombikot dugóval azonnal lezárjuk és 15 percig állni hagyjuk, közben időnként fölrázzuk.
- Ez-két kristály kálium jodidot adunk hozzá, és a továbbiakban a vizsgálatot ugyanúgy folytatjuk és eredményt is ugyanúgy számítjuk, mint a szabad kénessavtartalomét, azzal a különbséggel, hogy nem a 10 cm³, hanem 15 cm³ kénessavoldatot adunk hozzá.

Extrakt tartalom meghatározása

A must vagy a bor bepárlása után visszamaradt anyagokat vonadékanyagnak, extraktanyagoknak nevezzük. Mennyiségük 1 L borra vonatkozólag grammban fejezzük ki. Cukormentes extrakttartalomnak nevezzük az összes extrakttartalom és a cukortartalom különbségét. Az összes vonadékanyag meghatározását sűrűségméréssel végeztem.

A vonadékanyag mennyiségétől függetlenül minden bor vizsgálatára használható, ha a bor nem tartalmaz répacukrot. Az egyharmadára bepárolt bort desztillált vízzel eredeti térfogatára egészítjük ki, majd megmérjük sűrűségét.

Leírás:

- Megmérjük a bor hőmérsékletét
- 100 cm³ bort bepárlócsészébe mérünk.
- A bort egyharmadára bepároljuk.
- A maradékot még melegen mérőlombikba mossuk, kevés vízzel háromszor utána öblítjük.
- A párlási maradékot a bor eredeti hőmérsékletére hűtjük, majd 100 cm³-re felöntjük, és alaposan összerázzuk.
- A folyadék sűrűségét piknométerrel vagy areométerrel 20°C-on meghatározzuk
- A sűrűségnek megfelelő vonadékanyag-tartalmat kikeressük a táblázatból.
- Táblázatok megtalálhatók dr Török Sándor Borászok zsebkönyve második, átdolgozott kiadás. 1995 mezőgazda kiadó 235-237o.

Illósav tartalom meghatározása

A bor illékony savtartalmát illósav tartalomnak nevezzük. Ez nagyrészen (90-95%) ecetsavat jelent. A bor fermentációjakor illetve, azt követően keletkezik két úton vagy az acetaldehid diszmutációjából vagy aldehid –dehidrogenáz segítségével bomlik az acetaldehid ecetsavvá. Kimutatása az illó komponensek kiűzését követően a savtartalom meghatározásánál leírtaknak megfelelően történik

4.2.4 Membrán szkrinelés (screening)

Mivel az irodalomban nem találtam hivatkozást a bor értékes komponenseinek besűrítéséről, ezért szükséges volt a méréseket különféle tulajdonságú **membránok vizsgálatával** megkezdeni. Méréseimet ezért többféle pórusméretű, illetve sóvisszatartással rendelkező membránnal végeztem. Végül a kiválasztott módszer mustsűrítéssel analóg elemzését végeztem el **ipari membránon**.

11. táblázat Borbesűrítési kísérletek műveleti paraméterei

Kísérletsorozat	Membrán	Típus	Alkalmazott paraméterek		
			Q (l/h)	P (bar)	T (°C)
Membrán vizsgálatok	BF5D(Berghoff)	RO	380	20	15
	K20 (KÉKI)	NF	380	10	15
	K30 (KÉKI)	NF	200-380	4-10	15-30
Ipari membrán vizsgálatok	NF200 (Filmtec)	NF	380	4-20	20
	XN45 (Trisep)	NF	200-380	10-20	20-30

4.2.5. Ipari membrán vizsgálata

A membrán vizsgálata során a mustsűrítési kísérleteim kidolgozását követtem. Mivel a nanoszűrés volt alkalmas a borsűrítésre, így két ipari membránt teszteltem.

12. táblázat Vizsgálat ipari membránok és jellemzőik

Jelzés	Gyártó	Szűrési tartomány	Felület (m ²)	Só visszatartás (%)	Vízfluxus (L/m ² h) $\Delta P_{TM}=20$ bar
NF 200	Dow-Filmtec	nanoszűrő	0,0465	75%	116
XN45	Trisep	nanoszűrő	0,0465	90%	98,9

Készülék: a Tanszéken tervezett és épített laboratóriumi készülék melynek elvi vázlata megegyezik a fentebb leírtakkal. Működtetése a 17 ábrának megfelelően történik.

2^p típusú teljes faktoros kísérletterv alapján az alábbi értékek mellett dolgoztam:

- Recirkulációs térfogatáram: Q=200-380 l/h
- Transzmembrán nyomáskülönbség $\Delta P_{TM}=4-20$ bar
- Hőmérséklet T=15-30°C

A folyamat során mértem a szűrési időt, a fentebb leírtaknak megfelelően vizsgáltam a szűrlet (permeatum) és a sűrítmény (retentatum) különböző összetevőit: alkohol-, sav-, cukor-, kén-, extrakt-, cukormentes extrakt- és illósav-tartalmat.

E mellett a folyamat lezajlásának követésére vizsgáltam a szűrlet és sűrítmény koncentrációját egy ATAGO pocket refractometer (Brix 0-85%; 0,1) típusú kézi refraktométer segítségével. Ezen felül mértem folyamatosan a szűrlet fluxusát (L/m^2h).

A membránok polifenoltartalomra gyakorolt hatását a cisz- és transz-rezveratrol vizsgálatán keresztül figyeltem meg. A vizsgálatokat HPLC segítségével végeztem a rezveratrol vizsgálata című fejezetben leírtaknak megfelelően.

4.3. Kísérletterv

Méréseimet a 2^p teljes faktoros kísérletterv szerint végeztem el. A mérési pontokat véletlenszerű sorrendben végeztem kerülve az egymás melletti pontok egymás utáni mérését.

A 2^p típusú tervek p faktort tartalmaznak, méréseket csak a szélsőértéken végeztem így a terv $N = 2^p$ pontot tartalmaz .

Jelölje a f_i az i -edik faktort, f_i^0 a faktor alapszintjét, azaz a szélsőértékek számtani átlagát:

$$f_i^0 = \frac{f_i^{\max} + f_i^{\min}}{2} \quad (16.)$$

Az f_i^0 ($i=1\dots p$) értékkel jellemzett pontot a terv centrumának nevezik. A Δf_i az un. variációs intervallum definíciója

$$\Delta f_i = \frac{f_i^{\max} - f_i^{\min}}{2} \quad (17.)$$

A faktorokat következőképpen hasznos transzformálni:

$$x_j = \frac{f_i - f_i^0}{\Delta z_j} \quad (18.)$$

$$i = 1, \dots, p.$$

Az így kapott x_j faktor értéke +1 a magasabb szinten, -1 az alacsonyabb szinten.

A kísérleti terv az a táblázat, amely kísérletenként megadja az egyes faktorok beállítandó értékeit, (szintjeit) azaz a mért eredményeinkre egy olyan függvényt kapunk, amelyet a célnak megfelelően tudunk maximalizálni vagy minimalizálni.

A feltételezett modell (elméleti regressziós függvény) alakja:

$$Z = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p \quad (19.)$$

A regresszióban és a konfidencia-vizsgálatokban itt is célszerű egy szimbolikus x_0 változót bevezetni, amelynek értéke mindig +1, így a β_0 paraméter a többivel azonosan kezelhető, helyette a $\beta_0 x_0$ írható.

Könnyen belátható, hogy az újonnan bevezetett x_0 faktorialis is teljesül az ortogonális feltétel, azaz egymástól független a hatásuk:

$$\sum_i x_{ji} x_{ki} = 0, \text{ ha } j \neq k; j, k=0,1,\dots,p. \quad (20.)$$

A paraméterek becslésére, minthogy ortogonális változókról van szó, a levezetett formulák használhatók:

$$b_j = \frac{\sum_i y_i x_{ij}}{\sum_i x_{ji}^2} = \frac{\sum_i y_i x_{ji}}{N} \quad (21.)$$

ahol N a kísérleti terv pontjainak (beállításainak) száma.

Az én példamban a 3 faktor függvénye volt vizsgálható.

13. táblázat Kísérlettervek faktorai

Kísérlet	Művelet	f_1	f_2	f_3
		ΔP_{Tm} Transzmembrán nyomáskülönbség	T Hőmérséklet	Q_{rec} Recirkulációs térfogatáram
Mustsűrités	Fordított ozmózis	30-40 bar	20-40°C	150-220 L/h
	Nanoszűrés	30-40 bar	20-40°C	150-220 L/h
Borsűrités	Nanoszűrés	10-20 bar	20-30°C	200-380 L/h

A b becsült paraméterek értékei lényegesen különböznek egymástól; szükségesnek látszik annak vizsgálata, hogy mindegyik szignifikánsan különbözik-e zérustól. Ehhez felhasználhatjuk a t próbát:

$$t = \frac{b_j - \beta_j}{s_{bj}}, \text{ ahol } s_{bj}^2 = \frac{s_y^2}{\sum_i x_{ji}^2} = \frac{s_y^2}{N} \quad (22.)$$

$$y^0 = \frac{\sum_{m=1}^3 y_m^0}{3} \quad (23.)$$

$$s_{y^0}^2 = \frac{\sum_{m=1}^3 (y_m^0 - \bar{y})^2}{2}$$

Most már elvégezhetjük a próbát, amelynek nullhipotézise:

$$H_0: \beta_j = 0;$$

Ha a nullhipotézis helytálló, a b_j/s_{bj} hányados t-eloszlású, vagyis

$$P(-t_{\alpha/2} < b_j / s_{bj} < t_{\alpha/2}) = 1 - \alpha$$

Ebből látszik, hogy a nullhipotézist akkor utasíthatjuk el, ha

$$|b_j| > s_{bj} t_{\alpha/2}$$

4.4. Optimálási módszerek

A kísérleti eredmények alapján felállított matematikai összefüggések-modellek, alapján kiszámítható egy-egy szétválasztási művelet vagy sorbakapcsolt műveletek optima. Az optimum lehet műveleti vagy költség optimum.

Az optimálás célja, hogy adott körülmények között egy kiválasztott paraméternek a legjobb értékét határozzuk meg. A kiválasztott paramétert, aminek az optimumát keressük célparaméternek nevezzük. Ha a célparaméter pl. a termelési költség, akkor ennek a minimumát kell meghatározni, ha pl. a termelt mennyiség, akkor annak a maximuma az optimálás célja.

A célparaméter függ a termelési paramétereiktől (hőmérséklet, nyomás, fluidumsebesség, koncentrációk stb.). A célparaméter és a változtatható termelési paraméterek (független változók) közötti matematikai kapcsolat a célfüggvény. Ha egyes független változók között belső kapcsolat áll fenn, ezt a feladat korlátjának nevezzük, és figyelembe vesszük az optimálásnál.

Matematikailag megfogalmazva az optimálás a célfüggvény minimumának vagy maximumának megkeresését jelenti, a feladattól függően.

A célfüggvények és feladatok sokfélesége miatt nagyszámú optimálási módszer került kidolgozásra:

Optimálási módszerek

1. Klasszikus analízis
2. Lagrange-féle multiplikáció módszere
3. Nemlineáris programozás
4. Lineáris programozás
5. Többcélú optimálás
6. Dinamikus programozás

4.4.1. A dinamikus programozás alapfogalmai

A dinamikus programozás olyan módszer, amely egymás után kötött, több elemű rendszer optimalizálására alkalmas, elemek szerint.

Folyamatos és szakaszos folyamatokkal foglalkozik. A folyamatos szakaszok elemei a műveleti egységek (önálló szakaszok).

1. Folyamatszakszon vagy fokozaton az egész művelet egy olyan elemét (önálló szakaszát) értjük, amelyre az felbontható paramétereinek térbeli vagy időbeli változása alapján.

Ez lehet a műveleti egység egy része, a technológia berendezése, de lehet valamely előre meghatározott intervallum, vagy a tervező tevékenységnek egy szakasza is a tervező munkában.

2. x_0 = bemenő jellemzők összessége (táplálék)

3. x_1 = állapotváltozók (a szakasz kimenetének jellemzői). Értéküket figyelemmel kísérjük a folyamat során. Pl.: mennyiségek, entalpia, fajhő, hőmérséklet, nyomás,...

4. Matematikai modell: olyan összefüggés, mely minden egyes önálló szakaszra lehetővé teszi az állapotjelzők kiszámítását a bemenő jellemzőkből.

Mivel a dinamikus programozás több elemű folyamatok optimalizálásának a módszere feltételezhetjük, hogy a többfokozatú folyamat minden egyes elemének -önálló szakaszának- matematikai modellje ismert.

5. A folyamat hatékonysága = célparaméter. Ez valamilyen skalár mennyiség, mely felírható a következő formában:

$$r_{(i)} = r_{(i)}(x_{(i-1)}; u_{(i)}), \text{ ahol } i=1,2,\dots,n$$

A célparamétereket a rendszer optimális működéséhez minden egyes önálló szakaszra fel kell írni.

6. $u_{(i)}$ = irányító változók összessége. Ezekkel tudom szabályozni a folyamatot. Pld: anyag, nyomóerő, energia, hőmérséklet, nyomás...

7. A többfokozatú folyamat legjobb irányítási stratégiája: az önálló szakaszok optimális irányító változóinak halmaza,

Azaz $u_n^{\text{opt}} = (u_1^{\text{opt}}, u_2^{\text{opt}}, \dots, u_n^{\text{opt}})$

8. Célfüggvény: a többfokozatú folyamat teljes hatékonysága, az egyes fokozatokra kapott célparaméterek értékeinek additív függvénye.

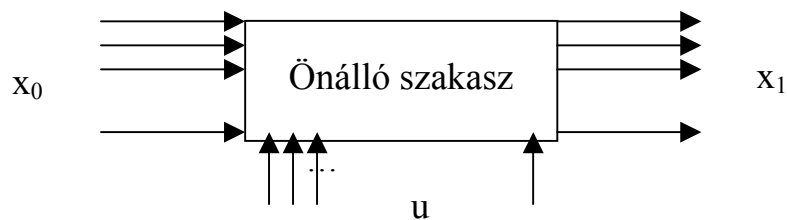
Értéke függ a folyamatszakaszok irányító változóitól, amelyeket az egyes szakaszokra vonatkozó $u_{(i)}$ vektorok készlete, azaz u_1, u_2, \dots, u_n alkot.

A célfüggvény a következő formában írható fel:

$$R = r_{(1)} + r_{(2)} + \dots + r_{(n)} = \sum r_{(i)}(x_{(i-1)}; u_{(i)}), \text{ ahol } i=1, 2, \dots, n$$

Fontos, hogy az önálló szakaszok dimenziói megegyezzenek.

Egy önálló szakasz állapota paramétereinek összességével jellemezhető.



18. ábra Önálló szakasz jellemzői

4.4.2. A dinamikus programozás megvalósítása

A dinamikus programozás alkalmazásával egy olyan alkalmas irányítási stratégia keresése a célunk, amelyre nézve az R célfüggvény értéke optimális (maximális vagy minimális).

A dinamikus programozás alapja a Bellmann-elv, melynek lényege a következő:

A/. A számítást mindig két elemre vezeti vissza.

B/. Az optimalizálást mindig az utolsó elemmel kezdi.

C/. A már meglévő optimumokhoz hozzáveszi a most alakuló optimumokat.

Azaz: bármilyen legyen is a többfokozatú rendszer első fokozata x_0 bemenő jellemzőinek, ill. u_1 irányító változóinak összessége, az ezt követő önálló szakaszok irányításának optimális u_n u_1^{opt} -stratégiát kell képeznie, ami az első önálló szakasz x_0 bemenő jellemzőivel és u_1 irányító változóival meghatározott x_1 állapotváltozóikhoz tartozik.

Egy háromelemű rendszer esetén ez a következőképpen szemléltethető:

Az optimalizálást a rendszer utolsó -jelen esetben harmadik- önálló szakaszának vizsgálatával kell kezdeni. (Hiszen ezután már nem következnek olyan elemek, amelyek u_3^{opt} meghatározását befolyásolni tudnák.)

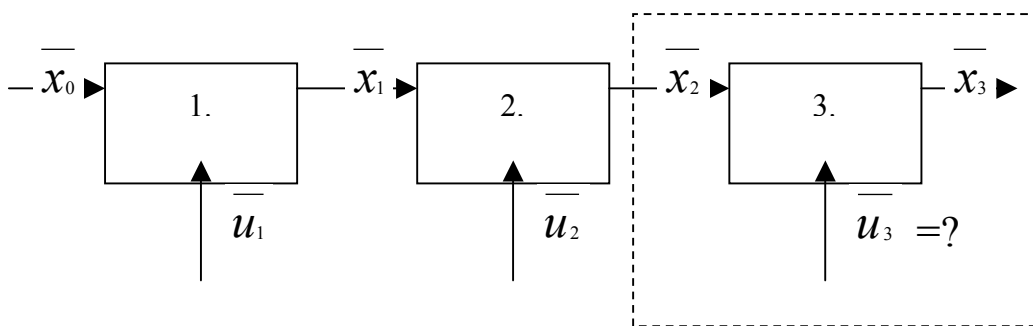
Ha a harmadik –jelen esetben utolsó- önálló szakasz u_3^{opt} irányító változójának halmaza már ismert annak minden lehetséges x_2 bemeneti állapotára nézve, hozzá lehet fogni a második szakasz optimális irányításának meghatározásához.

Végül, ha már ismert az u_2^{opt} irányító változók halmaza a második szakasz minden lehetséges x_1 bemeneti állapotára nézve, el lehet kezdeni az első szakasz optimális irányításának meghatározását.

Eddig tehát a háromelemű rendszer minden egyes szakaszának minden egyes bemenő jellemzőjére meghatároztuk az optimális irányító változókat.

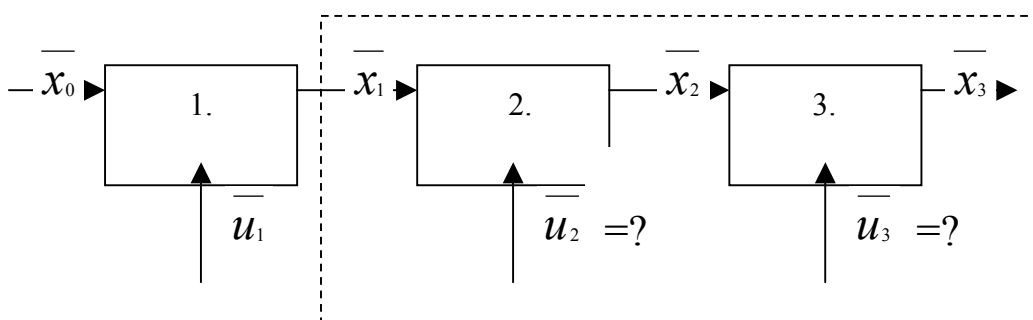
Amit a következőképpen tettünk:

1. Kiszámítottuk a háromelemű rendszer utolsó önálló szakaszának összes bemeneti állapothoz tartozó célparaméter értékét, figyelembe véve a szakasz összes lehetséges irányító változóját.
2. Az utolsó önálló szakasz célparaméterei közül kiválasztottuk minden egyes bemenetre a számunkra legmegfelelőbbet –legkisebbet illetve legnagyobbat-.



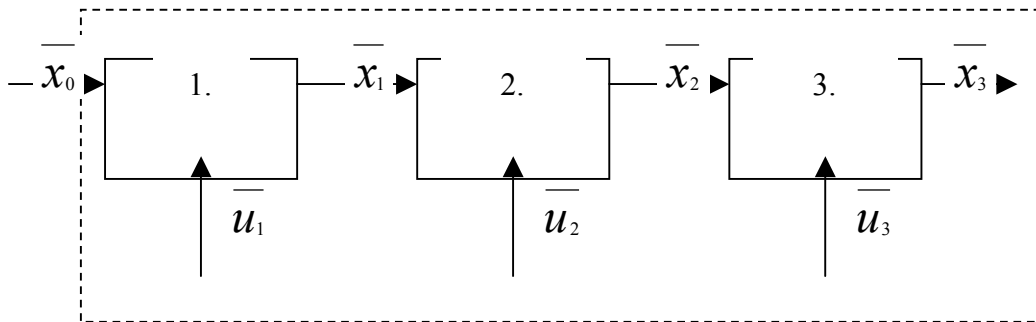
19. ábra Dinamikus programozás első lépése 3 elemű rendszer esetén

3. Az így kiválasztott célparaméter értékekhez hozzáadtuk a második önálló szakasz összes célparaméter értékét-a szakasz összes lehetséges irányító változóját figyelembe véve- minden egyes bemenetre.
4. Az összegekből minden egyes bemenetre kiválasztottuk a számunkra legmegfelelőbbet-legkisebbet ill. legnagyobbat.



20. ábra Dinamikus programozás második lépése 3 elemű rendszer esetén

5. Az így kiválasztott célparaméter értékekhez hozzáadtuk az első önálló szakasz összes célparaméter értékét-a szakasz összes lehetséges irányító változóját figyelembe véve-minden egyes bemenetre.
6. Az összegekből minden egyes bemenetre kiválasztottuk a számunkra legmegfelelőbbet-legkisebbet ill. legnagyobbat.



21. ábra Dinamikus programozás harmadik lépése 3 elemű rendszer esetén

(Háromnál több elemű rendszereknél a művelet tovább folytatható. Ha már ismert az utolsó három elemből álló rendszer irányítási stratégiája, hozzá lehet fogni az utolsó négy elemből álló rendszer optimalálásához, stb.)

7. Az így előállított célparaméter sorozatból kiválasztottuk az optimálisat, majd megvizsgáltuk, hogy ez milyen bemeneti változóhoz tartozik.
8. Az így megkapott bemeneti változóból visszszámolva megkaptuk az u_1^{opt} , u_2^{opt} , ... irányítási stratégiát.

5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

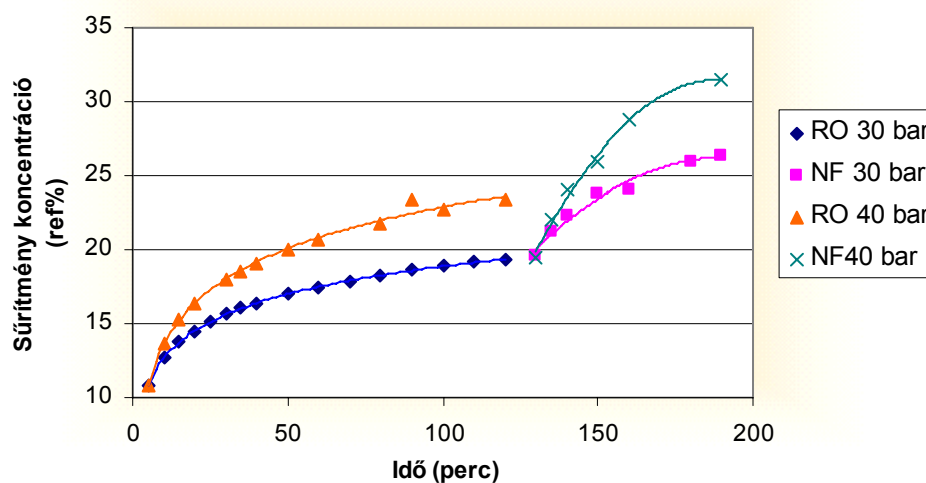
A Kísérleti anyagok és módszerek fejezetnek megfelelően, itt is az alapanyag szerint két fő részre oszlik a fejezet. Az első részben a must kísérleti, és az abból számított eredményei láthatók gazdasági számításokkal. Majd ezt követi hasonló lépésekben, a bor sűrítési kísérlet bemutatása.

5.1. Mustsűrítés eredményei

A méréseket a 2^p teljes faktoros kísérletterv alapján végeztem. Ez praktikusán 8+3 mérést jelentett egy-egy membrán esetén. Itt a jellemző változások bemutatására szolgáló lefutásgörbe-párokat jelenítem meg, a teljes sor a Mellékletben található.

5.1.1. Mért adatok, lefutási görbék

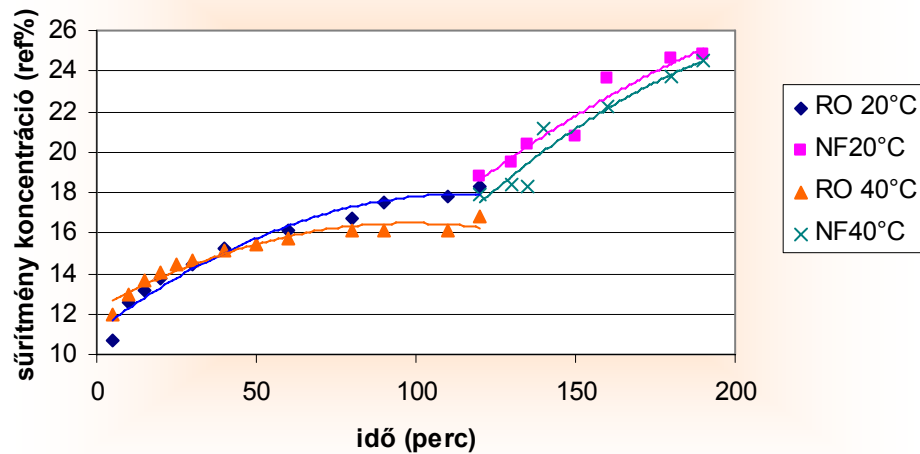
A koncentráció lefutási görbéken jól látszik a különböző, változtatott paraméterek hatása és annak mértéke. A diagrammok vízszintes tengelyén a szűrési idő, míg a függőleges tengelyen a sűrítmény koncentrációja található. Ez esetben az illetékt görbék csak a tendenciák jelzésére szolgálnak. Az első két görbe a fordított ozmózis kísérletek eredményeit mutatják, míg az második két görbe a nanoszűrőn eredményeit. A kiindulási érték eltérés abból adódik, hogy az RO szűrést követte az NF így a nanoszűrés esetében már megnövelt szárazanyag tartalmú must volt a kiindulási anyag.



22. ábra A nyomás hatása a sűrítmény koncentrációra (Q=220 L/h, T=20°C)

A transzmembrán nyomásesésnek a fordított ozmózis és a nanoszűrés esetén is pozitív a hatása és láthatóan itt a legegységesebb a változás, tehát a nyomás változásának van a legnagyobb hatása a sűrítmény koncentrációjára. A változás elérheti a 30 %-ot is.

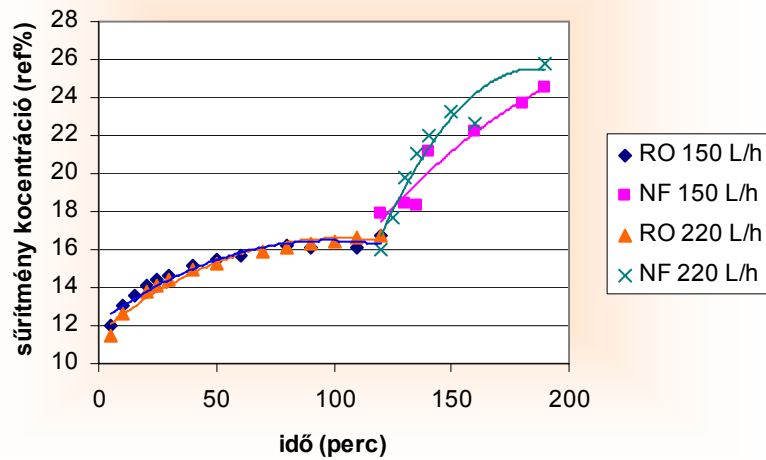
A hőmérséklet a két membrán esetén más hatással jelentkezik, azzal, hogy itt már kisebb a folyamatra ható befolyás. (23. ábra)



23. ábra A hőmérséklet hatása a sűrítmény koncentrációra (Q=150 L/h,P=30bar)

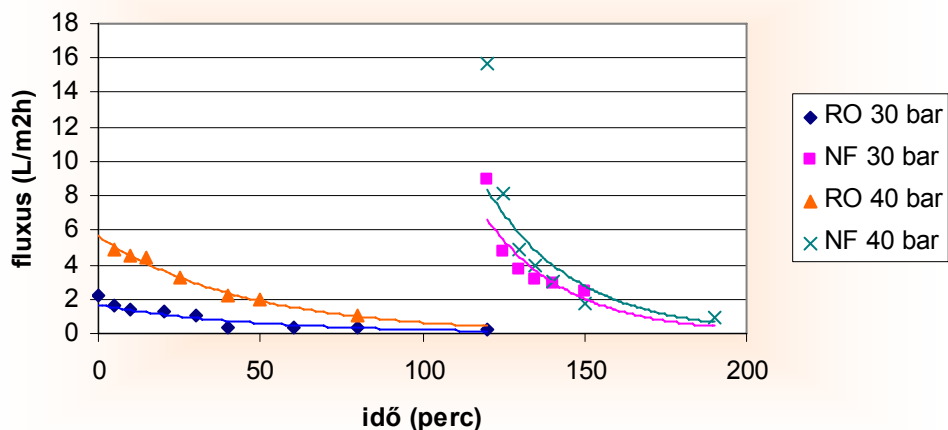
A fordított ozmózis esetén a nagyobb hőmérsékleten ugyan nagyobb értékkel indul a görbe, de a folyamat végén (120 percnél) már jól mutatkozik, hogy a hőmérsékletnek pozitív szerepe van. Ugyanez a nanoszűrés esetén nem mondható el, hiszen csak annyival nagyobb a folyamat végén a koncentrációkülönbség, mint a sűrítési folyamat elején.

A recirkulációs térfogatáram hatása valamivel nagyobb a nanoszűrő esetében, de szinte elhanyagolhatóan kicsi mindkét modulnál (24. ábra). Befolyása a folyamatra pozitív, azaz a recirkuláció növelése nagyobb koncentrációt eredményez a retentátum oldalon.



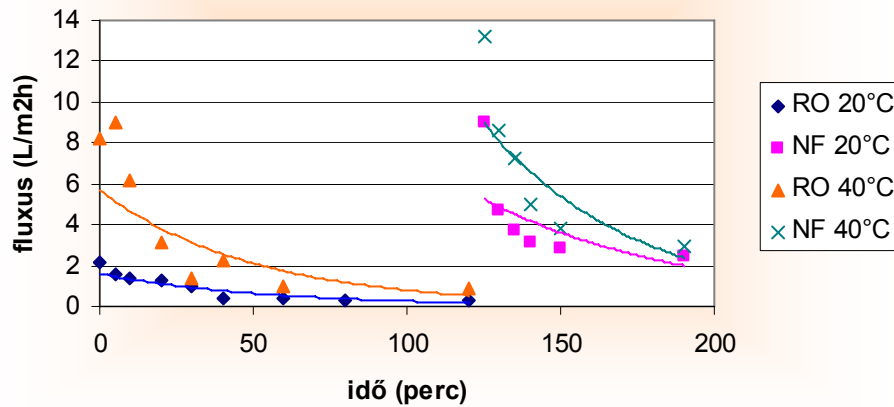
24. ábra A recirkulációs térfogatáram hatása a sűrítmény koncentrációra (P=30 bar, T=40°C)

Hasonló vizsgálatokat végeztem a permeátum fluxusára nézve is (25.-27. diagrammok). Ebben az esetben a diagramm függőleges tengelyén a permeátum fluxusa található, a vízszintes tengelyén pedig hasonlóan az előző diagrammok esetén a szűrési idő áll. A nyomás változtatása leginkább a fordított ozmózis esetében mutatott nagyobb változást. A nanoszűrő esetében jól látható a pozitív hatás, de itt a két görbe jobban összetart.



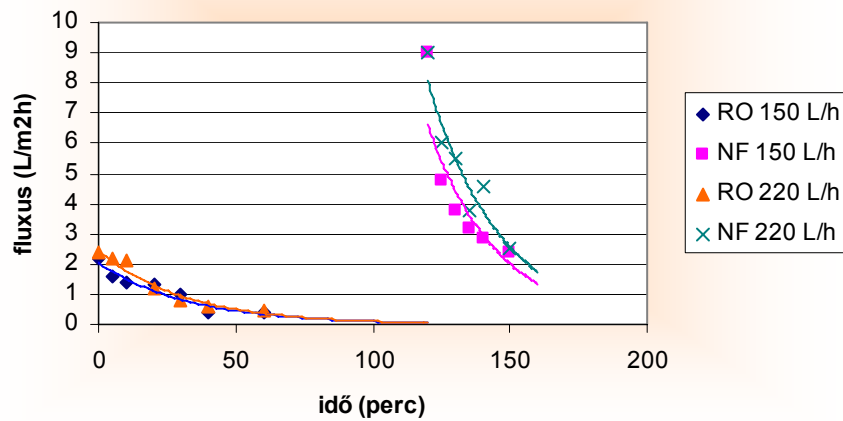
25. ábra A nyomás hatása a szűrlet fluxusra (Q=150 L/h, T=20°C)

A hőmérséklet fluxust befolyásoló hatása mindkét modul esetén jól kivehető a 26. sz. diagrammból. Mindkét esetben pozitív irányba mozdul el a fluxus görbe a hőmérséklet növelésére. A fordított ozmózis esetében nagyobb arányban jelenik meg ez a hatás.



Chapter 2 26. ábra A hőmérséklet hatása a szűrlet fluxusra (Q=150 L/h,P=30bar)

A recirkulációs térfogatáram hatása itt is a legkisebb és pozitív mindkét modulnál. Az RO membrán esetén szinte együtt fut, míg a nanoszűrés esetében egy kis mértékben szétválik a két lefutási görbe.



Chapter 3

Chapter 4 27. ábra A recirkulációs térfogatáram hatása a szűrlet fluxusra (P=30bar,T=20°C)

5.1.2. Regressziós összefüggések

A modell felállításához az egyes beállított környezeti paraméterekhez hozzá kellett rendelni a lefutási görbék alapján a koncentráció és fluxus jellemző értékeit.

A 14. táblázatban a koncentráció értékeinek az RO és NF membrán esetén az elért végkoncentrációt választottam. A permeátum jellemző fluxusértékeiként pedig a átlag fluxust választottam ki.

14. táblázat A mustsűrítési kísérletek során mért lefutások jellemző értékei

Mérési paraméterek			RO		NF	
P (bar)	T (°C)	Q (l/h)	Konc (ref%)	Flux (l/m ² h)	Konc (ref%)	Flux (l/m ² h)
30	20	220	19,4	1,67	26,4	5,23
30	40	220	16,8	3,85	25,8	7,12
40	20	220	23,4	3,39	31,5	6,12
40	40	220	23,2	6,67	30,9	8,11
30	20	150	18,3	1,19	24,8	4,32
30	40	150	16,8	4,45	24,5	6,78
40	20	150	23,2	3,18	30,1	6,24
40	40	150	21,5	7,14	29,4	7,40

35	30	185	20,3	3,69	27,9	6,47
35	30	185	20,6	3,60	28,1	6,56
35	30	185	20,5	3,65	28,1	6,49

A kísérlettervből kiindulva lehet felállítani egy regressziós egyenletet. Az alapmodell a már ott leírtak alapján:

$$R^* = K + A \cdot Q_r + B \cdot P + C \cdot T + AB \cdot Q_r \cdot P + AC \cdot Q_r \cdot T + BC \cdot P \cdot T \quad (24.)$$

ahol: R célparaméter (sűrítmény koncentráció vagy permeátum fluxus)

K a bevezetett regressziós konstans

A, B, C a beállított paraméterek együtthatói

AB, AC, BC interakciós tagok

Q_r recirkulációs térfogatáram normált értéke

P transzmembrán nyomásesés normált értéke

T hőmérséklet normált értéke

Ezen regressziós együtthatókat a STATISTICA 6,0 Version matematikai program segítségével határoztam meg.

A felállított modell adekvát és szignifikánsan követi a megfigyelteket. Ahogy ez látható a mellékletben közölt statisztikai táblázatok és ábrákból.

Az illesztéseket elvégezve a következő, a 15. táblázatban bemutatott regressziós együtthatókat kapjuk:

15. táblázat Mustsűrítési kísérletek regressziós együtthatói

Szűrési tartomány	Célfüggvény	K	A	B	C	AB	AC	BC
RO	$c_r, \text{ref}\%$	20,35	+5,00	-1,50	---	---	---	---
	$J, \text{L/m}^2\text{h}$	3,86	+2,30	+3,17	---	---	---	---
NF	$c_r, \text{ref}\%$	27,92	+5,10	-0,55	+1,45	---	---	---
	$J, \text{L/m}^2\text{h}$	6,44	+1,10	+1,80	+0,46	---	---	---

A fenti modellek lekövethetők a diagrammokon is. A fordított ozmózis és a nanoszűrő esetében is jelentős a transzmembrán nyomás-esés hatása az elért végkoncentráció értékére. 3,5 szer nagyobb, mint a hőmérsékleté. Ez figyelhető meg, ha összevetjük a 22. és 23. diagrammot. Ugyanígy látható, hogy ebben a tartományban nincs hatása a recirkulációs térfogatáramnak a fordított ozmosisos kísérletben.

A 27. ábrán együtt fut a két nanoszűrés görbe, azaz a hőmérsékletnek nincs hatása a koncentrációra. Ezt támasztja alá a kapott modell is, mivel nem mutatott szignifikáns hatást. A nanoszűrés esetén viszont mindkét, a koncentráció és a fluxus mért értéknél eltávolodtak a lefutási görbék. Ez meg is jelent a felállított modellekben.

Megállapítható tehát, hogy a fordított ozmózis ebben a tartományban nyomás és hőmérséklet vezérelt, míg a nanoszűrő esetében a hidromechanikai tényezőknek is van szerepük.

5.1.3. Optimum meghatározása

A sűrítmény koncentrációk és permeátum fluxusok optimumát az illesztett regressziós egyenletek alapján határoztam meg. Tehát ezeket vettem az egyes célfüggvényeknek, és ezeknek a maximumát kerestem. Az optimum pontot a Gauss-Seidel módszerrel közelítettem. A kapott optimum-értékek illetve helyek a készülék saját-optimumai, vagyis a műveleti optimumok.

Ebben a módszerben a kiindulási pontot tetszőlegesen választjuk ki. Az optimum felé valamely tengelyiránynak megfelelően lépek, amely tengely kiválasztása szintén tetszőleges. A lépés megtétele után vizsgálom az új pontban a célfüggvény értékét, ha nagyobb az előzőnél akkor ebben az irányba teszek egy új lépést. Mindaddig lépek ebben az irányba, míg kisebb értéket nem kapok ekkor egy másik tetszőlegesen kiválasztott tengelyiránynak megfelelően végzem a fent leírtakat. Leállási kritériumként egy értékkülönbséget vettem figyelembe.

$$|R^{(k+1)} - R^k| < \varepsilon \quad (25.)$$

ahol: R^k az utolsó pontbeli függvényérték
 $R^{(k+1)}$ az azt megelőző pontbeli függvényérték
 ε az eltérés határértéke

Az ε értékét 10^{-5} -re választottam.

Az optimumokat a 16. táblázat foglalja össze. A táblázatból látható, hogy a fordított ozmózis és a nanoszűrés esetén is a két célfüggvényre kapott maximumok helyei nem egyeznek meg, ezért szükséges volt elvégezni a kompromisszumos optimálást.

16. táblázat A műveleti optimum pontok és célfüggvény értékek az optimumpontban

		P (bar)	T (°C)	Q (l/h)	Célfüggvény értéke
RO	Konc	40	20	-----	26,5
	Flux	40	40	-----	9,1
NF	Konc	40	20	220	34,42
	Flux	40	40	220	9,80

A kompromisszumos optimálás esetén a normált célfüggvények súlyozott négyzetösszegét vettem alapul célfüggvénynek:

$$R^* = \sum_{i=1}^n w_i * \left(\frac{Q_i^* - Q_{opt_i}}{Q_{opt_i}} \right)^2 \quad (26.)$$

- ahol i a célfüggvények száma
 Q_i^* az i -edik célfüggvény
 Q_{opt_i} az i -edik célfüggvény saját optimuma
 w_i az i -edik célfüggvény súlyozása

Ez azt jelenti, hogy a célfüggvények saját optimumaitól való eltérés minimumát keresem.

A kapott R^* -ot hasonlóképpen Gauss-Seidel módszerrel optimalva kaphatjuk meg a különböző súlyozások esetén a különböző minimum pontokat. Ezeket az eredményeket tartalmazza a 17. és 18. táblázatok.

17. táblázat Kompromisszumos optimum pontok fordított ozmózis esetén

$w_1 (c_r)$	$w_2(J)$	Optimális paraméterek, Optimum pont			Összesített célfüggvény (R^*) értéke	Számolt koncentráció (ref%)	Számolt szűrlet fluxus (L/m^2h)
		P (bar)	T (°C)	Q (L/m^2h)			
0,9	0,1	40	20	----	0,067953	26,5	3,01
0,5	0,5	40	40	----	0,055866	25,2	9,1
0,3	0,7	40	40	----	0,03352	25,2	9,1

A módosított műveleti paraméterek következményeként a fluxusban bekövetkező változások mértéke jóval nagyobb, mint a koncentráció esetén, ezért az egyesített R^* célfüggvény jobban követi a fluxus változást. Ezzel együtt a fluxus optimumpontjáról csak egy extrém, 90%-os súlyozással térhetünk el. Ez viszont nem lehet alapja egy kompromisszumnak, azaz a fordított ozmózis esetén a szűrlet fluxusa határozza meg a műveleti optimum pontot.

Esetleg egy igen értékes anyag esetén lehetne ragaszkodni a koncentráció növekedményhez. Ebben az esetben viszont a gyorsaság, tehát a magas szűrlet fluxus éppen olyan fontos szerepet játszik, mint az elérhető sűrűség.

18. táblázat Kompromisszumos optimum pontok nanoszűrés esetén

$w_1 (c_r)$	$w_2(J)$	Optimális paraméterek, Optimum pont			Összesített célfüggvény (R^*) értéke	Számolt koncentráció (ref%)	Számolt szűrlet fluxus (L/m^2h)
		P (bar)	T (°C)	Q (L/m^2h)			
0,95	0,05	40	20	220	0,018367	34,42	6,25
0,5	0,5	40	40	220	0,015705	33,92	9,8
0,3	0,7	40	40	220	0,009423	33,92	9,8

Láthatóan ebben az esetben is hasonlóan viselkedik az egyesített célfüggvény. Ebben az esetben viszont még szigorúbb 95%-os súlyozással léphetünk el a fluxus által adott optimum ponttól. Azaz a nanoszűrés kísérlet során is a fluxus változása adja a műveleti optimum pontot.

Az így kapott optimumok a készülékre vonatkoznak. Ezek az értékek általában nem egyeznek meg a költségoptimalizálás értékeivel. A kihozatal eredményessége ugyanis nem függ az anyag, illetve energia áraktól.

5.1.4. Permeabilitási együttható meghatározása és méretnövelés

A regressziós összefüggés által meghatározott hatások és mértékei az RO és NF membránok esetében hasonló. Az elmélet is ezt támasztja alá, miszerint a két eljárás modellezése egyező, a különbség csak a membránok anyagában, és a pórus méretekben van.

A matematikai modell a fordított ozmózis esetére azt hozta ki eredményként, hogy az elérhető koncentráció az alkalmazott nyomástól függ leginkább, és ezt támasztják alá a mért eredmények. A fordított ozmózis és nanoszűrés anyagátadási modellezése az oldódásos-diffúziós elméleten alapszik. Ezen modellezést ismertettem a membránok leírásakor.

Az elmélet szerint tehát a permeátum fluxusa a következőképpen írható le ideális esetben:

$$J = B(\Delta P_{TM} - \Delta\pi) \quad (15.)$$

ahol a

J	a permeátum fluxusa (ideális esetben tiszta víz), [m ³ / m ² h]
B	az permeabilitási együttható, [m ³ / m ² h bar]
ΔP_{TM}	a transzmembrán nyomás különbség, [bar]
$\Delta\pi$	az ozmotikus nyomás különbség, [bar]

Itt láthatjuk, hogy a ΔP_{TM} egyenes arányban áll a vízfluxussal. A permeátum fluxus pedig a sűrítmény, azaz retentátum koncentrációjával áll egyenes arányban. Ha ideális esetet veszünk, a permeátum koncentrációja nem változik a művelet során, akkor az elérhető koncentráció egyenes arányban áll az alkalmazott nyomással. Ezzel magyarázhatjuk a pozitív hatását, mivel a nyomás növelése a fluxus növelését hozza, vagyis a koncentráció nő.

Az ozmotikus nyomást számíthatjuk a van't Hoff törvény alapján:

$$\Delta\pi = \Delta c * R * T \quad (27.)$$

ahol

Δc	A membrán két oldalán lévő koncentrációk különbsége [kmol/m ³]
R	az egyetemes gázállandó [KJ/kmol K]
T	az alkalmazott hőmérséklet [K]

A 27. képletet behelyettesítve a 15. képletbe, hasonlóképpen levezetve, mivel a hőmérséklet negatív előjellel áll, a fluxus és vele a koncentráció értéke csökken a hőmérséklet növelésével.

Az 15. képlettel a recirkulációs térfogatáram hatása nem jelenik meg ami megegyezik a matematikai modell, illetve a mért eredményeknél tapasztaltakkal.

Az ipari méret meghatározásakor a 15. képletet használhatjuk. Ha a 14. egyenletet kombináljuk a 27.képlettel a következő egyenletet kapjuk:

$$J = B * (\Delta P_{TM} - (c_r - c_p) * R * T) \quad (28.)$$

ahol. c_p permeátum koncentrációja

c_r sűrítmény koncentrációja

A membrán visszatartását az elméleti összefoglalóban ismertettem (2.). Ha ebből kifejezzük a c_p -t és kombináljuk a fenti 26 egyenlettel:

$$J = B * \Delta P_{TM} - B * [1 - (1 - R_M)] * R * T * c_r \quad (29.)$$

Az egyenletben jobb oldalán szereplő tagok közül csak a nyomáskülönbség és a sűrítmény koncentráció a változó. Ha azonos ΔP_{TM} értéken vizsgáljuk a permeátum fluxus függését a koncentrációtól, akkor egy egyenest kapunk, aminek az iránytangense pontosan $B * R_M * R * T$, függőleges tengelymetszete pedig $B * \Delta P_{TM}$.

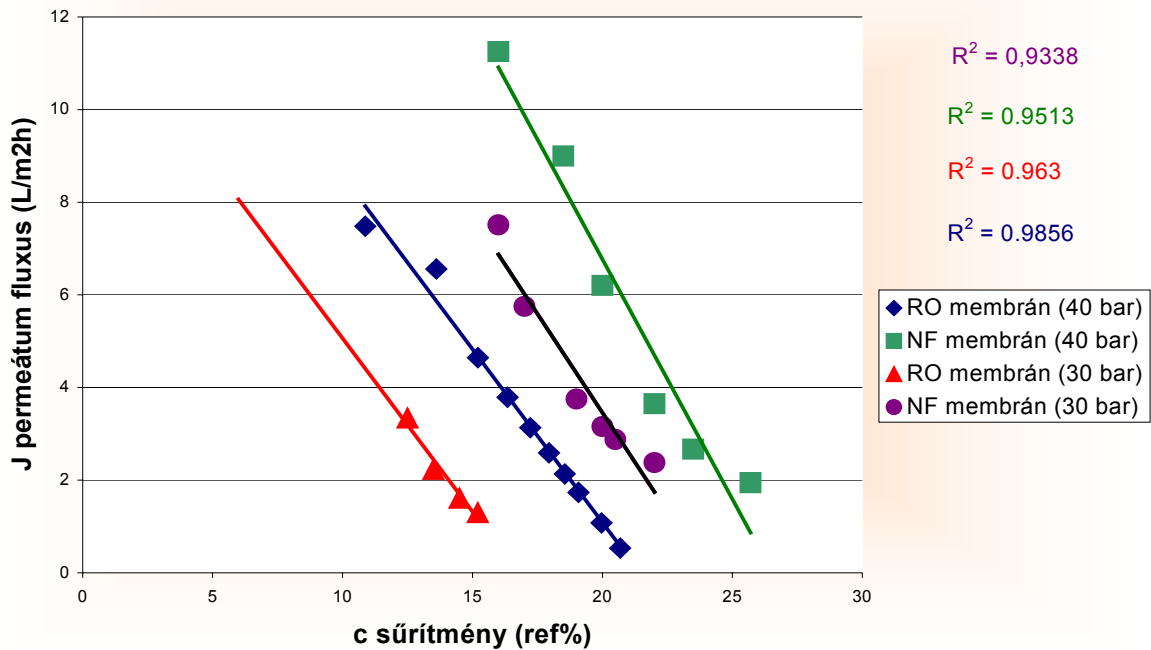
A 28. ábrán ezeket az összefüggéseket ábrázoltam a kísérleti eredmények alapján. Az egy-egy műveleti tartományhoz tartozó egyenesek tengelymetszetéből meghatároztam a permeabilitást:

RO membrán esetén: $B_{RO} = 0,0401 \text{ L/ m}^2\text{h bar}$

NF membrán esetén: $B_{NF} = 0,0685 \text{ L/ m}^2\text{h bar}$

A mustsűrítés első lépésében (RO) 25 ref^o% cukortartalom a kitűzött cél, ami $1,39 \text{ Kmol/m}^3$ molkoncentrációval egyenértékű, az ehhez tartozó van't Hoff törvényből számított ozmotikus nyomás 35 bar. Amennyiben a sűrítés végén is mérhető fluxust szeretnénk, az alkalmazott nyomásnak nagyobbnak kell lennie, pl: 100 bar. A permeabilitás alapján számított minimum fluxus (25 ref^o%) RO esetén:

$$J_{\min}^{RO} = 0,0401(100 - 35) = 2,6 \frac{\text{L}}{\text{m}^2\text{h}}$$



28. ábra A permeabilitási együttható meghatározása

A második lépésben, NF esetében a 45 ref% koncentráció alapján a számított molkoncentráció $2,5 \text{ Kmol/m}^3$ a van't Hoff törvényből számított ozmotikus nyomás 63 bar. Ha transzmembrán nyomásnak 110 bar-t választunk, a sűrítés végén a fluxus:

$$J_{\min}^{NF} = 0,0685(110 - 63) = 3,2 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \text{h}}$$

Az üzemi modulokban alkalmazandó recirkulációs térfogatáram kiszámításánál a laboratóriumi modulokban kiszámított optimális értékeket véve alapul, azonos sebességet feltételezve mindkét esetben:

$$\frac{Q_{rec}^{LAB}}{F_{LAB}} = \frac{Q_{rec}^{ÜZEMI}}{F_{ÜZEMI}} \quad (30.)$$

ahol:

$Q_{rec}^{LAB}, Q_{rec}^{ÜZEMI}$ - recirkulációs térfogatáram laboratóriumi illetve üzemi spiráltekerics modulban, L/h

$F_{LAB}, F_{ÜZEMI}$ - áramlási keresztmetszet laboratóriumi és üzemi modulban, m^2

A fordított ozmózis és a nanoszűrés esetében az üzemi modulokban számított érték: 625 L/h volt.

5.1.5 A kételemű (RO+NF) mustsűrítő rendszer optimumának meghatározása dinamikus programozással

Az oldódásos-diffúziós modell felállítása a folyamat leírásához ad alapot. Ezenfelül praktikus kideríteni a két összeköttetésben lévő egység kapcsolódási pontját. Tehát, hogy melyik egység milyen mértékű sűrítést végezzen el. Ez a probléma egy klasszikus költségoptimalizálási feladat. Megoldására legalkalmasabb a dinamikus programozás, ahol a különböző kapcsolódási pontokhoz hozzárendelhetők a költségek, majd ezen költségek minimum pontja adja meg a keresett pontot. Tehát lényegében egy koncentráció-költség összefüggést keresek. A költségeket forint/év dimenziókban határoztam meg. A költség két fő egységből tevődik össze: a beruházási költségek és az üzemeltetési költségek. A beruházási költség általában egyszeri kiadás de a vásárolt berendezések amortizációjával számolva térhetünk át a Ft/év dimenzióra. Az összes költség, éves szinten a következő egyenlettel írható le.

$$\sum \ddot{O}K = \sum BK + \sum \ddot{U}K \quad (31.)$$

ahol $\Sigma\ddot{O}K$ az összes költség [Ft/év],
 ΣBK az összes beruházási költség [Ft/év],
 $\Sigma\ddot{U}K$ az összes üzemeltetési költség [Ft/év].

A felmerülő elsődleges költség a membrán modul, ami tartalmazza a szükséges szivattyút, valamint a membránt és a modulházat. A Hidrofilt KFT cég által kiadott árajánlat alapján vettem a membrán négyzetméterenkénti árát. Ez 86000 Ft/ m² a fordított ozmózis és a nanoszűrés esetén, amely értékek már tartalmazzák a fenti tételeket is. Az így kialakult membrán beruházási költség:

$$BK_{mem} [Ft/\acute{e}v] = \acute{A} [Ft/m^2] * \left(\frac{J_{napi} \left[\frac{l}{nap} \right] * Y}{J \left[\frac{l}{m^2 h} \right] * \tau \left[\frac{h}{nap} \right]} \right)^{0,821} * \frac{1}{\Theta [é\acute{v}]} \quad (32.)$$

ahol: BK_{mem} a membrán beruházási költsége
 \acute{A} az egységár
 J_{napi} a napi teljesítmény (permeátum)
 J a permeátum fluxus
 Y kihozatal
 τ a napi üzemeltetési órák száma
 Θ a membrán amortizációja

A berendezés napi 8 órát üzemel, a tisztítási idő 4 óra. Berendezés amortizációja 5 év. Ezek az értékek az üzemi költségek kiszámolásánál is érvényesek.

A következő felmerülő beruházási költség a tartály telepítése. A Csúzi Antal gyártó 2006 árajánlata szerint adtam meg a m^3 -enkénti egységárat, ami $200\,000 \text{ Ft}/m^3$.

A költségbecslés esetén a már méretnövelt permeátum fluxus értéke kerül.

$$BK_{tart} \left[\frac{\text{Ft}}{\text{év}} \right] = \dot{A}_t \left[\frac{\text{Ft}}{m^3} \right] * V_{napi} \left[m^3 \right] * \frac{1}{\Theta_t \left[\text{év} \right]} \quad (33.)$$

ahol: BK_{tart} a tartály telepítési költsége
 \dot{A}_t a m^3 -enkénti egységár
 V_{napi} a napi besűrítendő mennyiség
 Θ_t a tartály amortizációja

A napi besűrítendő mennyiség határozza meg a szükséges tartály térfogatát. Ez fiktív szám, $15\,000 \text{ l}$. A tartály elavulási ideje 10 év . [BÁGYI]

A harmadik tétel a szerelvények költsége, ami a beruházási költségek $1,5\%$ -át teszik ki. [BÉKÁSSYNE és mtsai].

A negyedik összetevő a hőcserélő beruházási költsége:

$$BK_{hőc} \left[\frac{\text{Ft}}{\text{év}} \right] = e \dot{a}_{hőc} \left[\frac{\text{Ft}}{m^2} \right] * \frac{Q_r}{k * \Delta T_k} * c_{must} * \Delta T_{must} \left[m^2 \right] * \frac{1}{\Theta \left[\text{év} \right]} \quad (34.)$$

ahol: $e \dot{a}_{hőc}$ a hőcserélő egységára m^2 -re vetítve
 ΔT_{must} a must be és kilépő hőmérsékletkülönbsége
 ΔT_k a közepes hőmérsékletkülönbség
 k hőátbocsátási tényezője
 c_{must} a must fajhője

A hőcserélő egységára gyártói adat $15385 \text{ Ft}/m^2$. A hőátbocsátási tényező becsült értéke $1000 \text{ W}/m^2\text{K}$ [Perry].

Tehát az össz beruházási költség így alakul:

$$\sum BK = BK_{mem} + BK_{tart} + BK_{szer} + BK_{hőc} \quad (35.)$$

ahol: BK_{szer} a szerelvények és csővezetékek telepítési költsége.

A fenti egyenletet rendezve figyelembe kell venni, hogy a BK_{tart} tartály beruházási költsége független a must sűrűségétől, így az egy független állandót ad az összesítés során. A hőcserélő és a szerelvények hasonlóan viselkednek, ezért így egyszerűsödik le a képlet:

$$\sum BK = (0,8T_{a1} + 0,2T_{a2}) * (BK_{mem} + 1000000) \quad (36.)$$

ahol T_{a1} és T_{a2} amortizációs idők
 BK_{mem} membránmodul beruházási költsége

Az így kapott egyenlet csak a kihozatalban szereplő értékek függvénye. A membránjellemzők fejezetben leírtak alapján ez az érték a koncentrációk arányát adja meg (4)

Mivel a permeatum koncentrációja jó közelítéssel 0, ezért ezzel az értékkel egyszerűsödik a képlet.

A dinamikus programozásban tehát ezek a paraméterek lesznek a be-, illetve kilépő adatok. Ha a dinamikus programozás című fejezetekben leírtak alapját veszem, a következőképpen alakul a fordított ozmózis esetén a képlet:

$$Y=(X_1-X_0)/X_1 \quad (c_p \text{ elhanyagolható}), \quad (37.)$$

és nanoszűrés esetén

$$Y=(X_2-X_1)/X_2 \quad (c_p \text{ itt is elhanyagolható}). \quad (38.)$$

A költségek másik összetevője az üzemeltetési költség, ami szintén két részből áll.

Az első a membrán modulba épített szivattyú üzemeltetési költsége.

$$\ddot{U}K_{sziv} \left[\frac{Ft}{\acute{e}v} \right] = \frac{Q_r \left[\frac{m^3}{h} \right] * \Delta P_{TM} \left[\frac{Nm}{m^2} \right]}{3600 \left[\frac{sec}{h} \right] * 1000} * \tau' \left[\frac{\acute{o}ra}{\acute{e}v} \right] * e\acute{a}_v \left[\frac{Ft}{kWh} \right] \quad (39.)$$

ahol Q_r a recirkulációs térfogatáram
 ΔP_{TM} a transzmembrán nyomásesés
 τ' a működési idő
 $e\acute{a}_v$ a villamos energia egységára

A működési idő éves szinten 600 óra, ugyanis a must alapanyag csak 30 napon keresztül áll rendelkezésre. A ΔP_{TM} és a Q_r nagysága az alkalmazott nyomás és recirkulációs áram értéke. A villamos energia egységárát az ipari áram árát 25,8 Ft/kWh-ra vettem aktuális adatok alapján. (www.emasz.hu)

A másik üzemeltetési költség tétel a hűtés.

$$\ddot{U}K_{h\acute{o}d} \left[\frac{Ft}{\acute{e}v} \right] = \frac{Q_r * (T_{be,must} - T_{ki,must}) \left[\frac{m^3}{h} \right] * \tau' \left[\frac{\acute{o}ra}{\acute{e}v} \right] * e\acute{a}_v \left[\frac{Ft}{m^3} \right]}{(T_{ki,v\acute{i}z} - T_{be,v\acute{i}z})} \quad (40.)$$

ahol: $T_{be,must}$ a hőcserélőbe lépő must hőmérséklete.
 $T_{ki,must}$ a hőcserélőből kilépő must hőmérséklete.
 $T_{ki,v\acute{i}z}$ a hőcserélőbe lépő must hőmérséklete.
 $T_{be,v\acute{i}z}$ a hőcserélőből kilépő must hőmérséklete.
 $e\acute{a}_v$ a víz egységára.

A $T_{ki,must}$ az alkalmazott hőmérséklet, $T_{be,must}$ pedig a szivattyú által felmelegített must hőmérséklete. A víz egységáraként ipari adatokat vettem.

Az üzemeltetési költség tehát összeállt:

$$\sum \dot{ÜK} = \dot{ÜK}_{sziv} + \dot{ÜK}_{hűű} \quad (41.)$$

A fentiek adják meg a dinamikus programozáshoz szükséges célfüggvényt, aminek minimumát keressük:

$$\sum \ddot{ÖK} = \sum BK + \sum \dot{ÜK} \quad (31.)$$

Az alapváltozók a be és kilépő koncentrációk X_0, X_1, X_2 .

A felállított matematikai modellek (38.képlet) alapján a nyomásnak van meghatározó szerepe a kialakítható fluxusra, ezért ez volt az irányító változó.

A számításoknál még két irányító változó jöhetett volna szóba: a recirkulációs térfogatáram mind a fordított ozmózis, mind a nanoszűrő berendezésekre, és a hőmérséklet, szintén mindkét berendezésre. A recirkulációs térfogatáramot azért tekintetem állandónak, mert annak optimális értéke mindkét laboratóriumi készüléknél 220 l/h. A hőmérsékletet pedig azért tekintetem állandónak, mert a must besűrítését környezeti hőmérsékleten ajánlom elvégezni, és az üzemi feltételeket is ehhez állítom be.

Mivel a mikrobiális változások 4-5 C° fölött már pár napon belül elindulnak, ha hűtés nélkül szeretném megőrizni a szőlőlé beltartalmi értékét, célszerű azt az előállítás helyén besűríteni. Így mind a szállítás, mind az energiafelhasználás költségei is jelentősen csökkennek.

A leírtakon kívül érdemes még megjegyezni, hogy a recirkulációs térfogatáram membránszűrésre gyakorolt hatása lényegesen kisebb a transzmembrán nyomásénál, ezért a fluxust, és ezzel összefüggésben a művelet hatásosságát lényegében a transzmembrán nyomáskülönbség határozza meg.

Számítás menete

Első lépésként matematikai modelleket kellett felállítanom a fordított ozmózis és nanoszűrő berendezésekre. Ez a költségek összessége (41.képlet). Az abban szereplő fluxust a 38 képlet adja.

A matematikai modellekhez az alapot a 28. képlet szolgáltatja, ahonnan a B permeabilitási együttható meghatározható. Így a

$$J = B * \Delta P_{TM} - B * R_M * c_r * R * T \quad (42.)$$

összefüggés tovább számítható.

A képletben R_M , R és T állandók, ezért B -vel együtt egy közös ismeretlenbe olvasztottam ezeket, melyet n -nek neveztem el „ n ” egyben a grafikonok meredeksége is, melynek értékét az előbbiekben ismerttettem.

Így képlettem a következő alakot ölti:

$$J = B\Delta P_{TM} - nc_r \quad (43.)$$

Számításaimhoz ismernem kellett még a berendezések be-ill. kimenő paramétereit.

1. fordított ozmózis esetén

$x_0=12$ brix (a táplálék koncentrációja)

x_1 (az RO sűrítményének koncentrációja). Ezt 12 brix és 50 brix között változtattam.

$q_{m1}=1500$ l/h (betáplálás)

ΔP_{TM} , irányító paramétert 70 bar és 120 bar között változtattam.

2. nanoszűrés esetén

x_1 (az NF táplálékának koncentrációja). Ez megegyezik RO sűrítményének koncentrációjával, így folyamatosan változik.

$x_2=50$ brix (a termék koncentrációja)

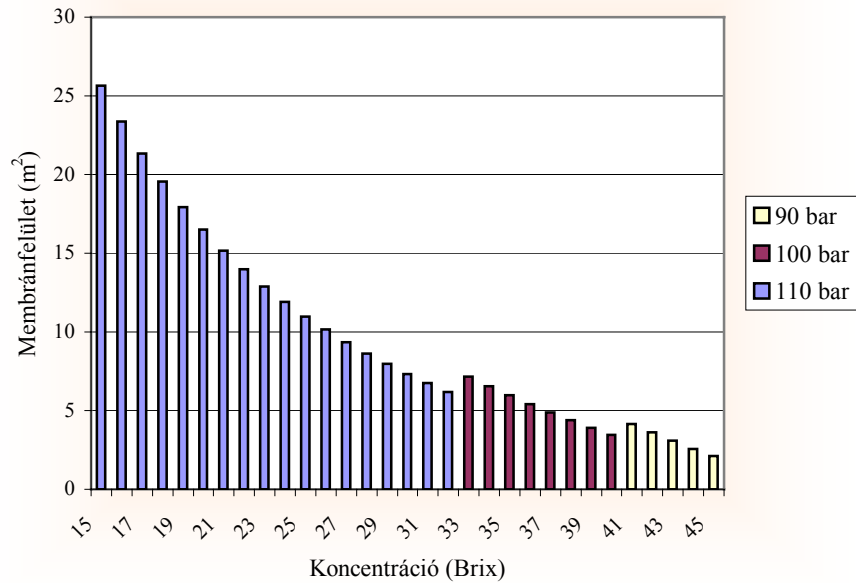
$q_{m1}=1500$ l/h , ha $x_1=12$ brix, de x_1 növekedésével fordított arányban csökken.

ΔP_{TM} , irányító paramétert 60 bar és 110 bar között változtattam.

A fluxust a 43. képlet alapján, a szükséges membránfelületet, az árat, a beruházási költséget, az üzemeltetési költséget és az összköltséget a fenti pontban felsorolt összefüggések alapján határoztam meg.

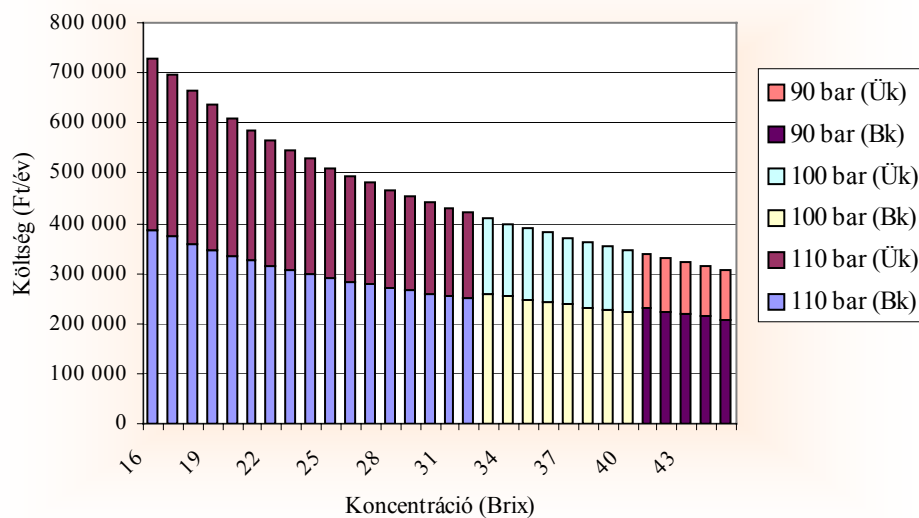
Elsőként külön vizsgáltam a nanoszűrő modellt.

Nanoszűréshez szükséges membránfelület



29. ábra Nanoszűréshez szükséges membránfelület.

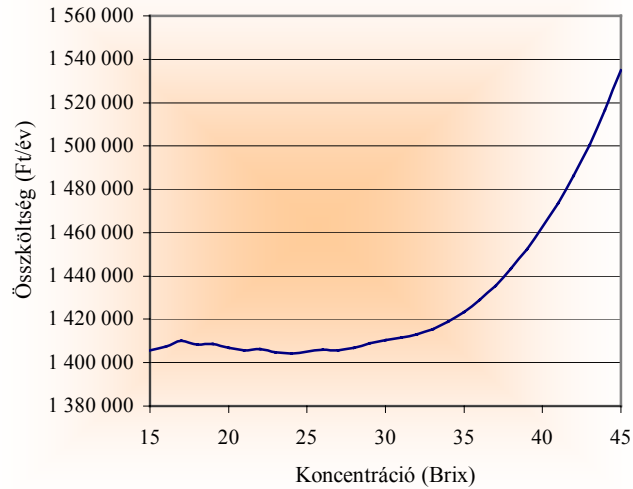
Látható, hogy a nanoszűrő membránra rávezetett must kiindulási koncentráció növekedésével egyre kisebb felület szükséges. A 34 brix foktól nagyobb, beérkező koncentráció esetén már a nyomás is csökkenthető. Ezzel együtt a költségek hasonlóan alakulnak. Azzal az eltéréssel, hogy a kisebb nyomást igénylő koncentrációk esetén az üzemeltetési költségek kiegyenlítik a membránfelület adta kilengéseket.



30. ábra Nanoszűrés különböző típusú költségei

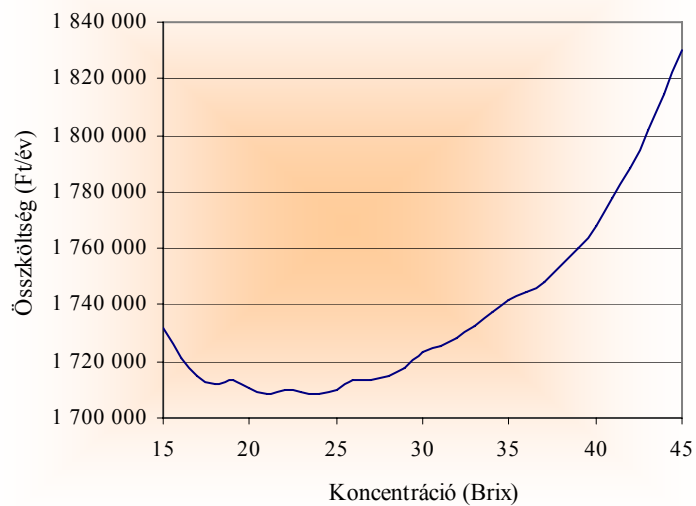
32. ábra Fordított ozmózis különböző típusú költségei

A két fokozat összes költsége egy minimummal rendelkező görbe, amit a 33. ábra jól szemléltet.



33. ábra Kételemű rendszer összes költsége idei áron számítva

Ezeket a számításokat elvégezve 50%-os energiaár növekedéssel az alábbi eredményt kapjuk.



34. ábra Kételemű rendszer összes költsége 50 %-os energiaár növekedéssel számítva

Az eredmények értékelése az oszlopdigramok alapján.

1. Nanoszűrés vizsgálata.

- a. A matematikai modell alapján a nanoszűrő fluxusát csak a nyomás befolyásolja, mert a sűrítmény koncentrációját állandó értéken tartottuk.

- b. A koncentráció növekedésével csökken a membránfelület, és ezzel együtt a beruházási költség is.
- c. Az üzemeltetési költség a berendezés táplálékának térfogatáramával arányosan csökken.

Ezekből az következik (ez a grafikonokon is látható), hogy a nanoszűrés összköltsége a betáp koncentráció növekedésével csökkenő tendenciát mutat.

2. A fordított ozmózis vizsgálata.

- a. A matematikai modell alapján a fordított ozmózis berendezés fluxusát a transzmembrán nyomáskülönbségen kívül a sűrítmény koncentrációja is befolyásolja. A transzmembrán nyomáskülönbség növelésével a fluxus nő, a koncentráció növekedésével az ozmózis nyomás növekszik.
- b. A fordított ozmózis készülék beruházási költsége a membránfelület növekedésével nő.
- c. Üzemeltetési költségét csak a transzmembrán nyomáskülönbség növelésével arányosan növekvő energia árak befolyásolják.

A fordított ozmózis készülék összköltsége a sűrítmény koncentrációjának növekedésével növekvő tendenciát mutat.

A kételemű membránszűrő rendszer összköltségei idei árakon és az energiaárak 50%-os emelése után a grafikonokon láthatók. Az áremelés az üzemköltséget változtatja meg, a beruházási költség változatlan marad.

A függvényekről jól látható, hogy a membránszűrő rendszer összköltsége akkor minimális, ha fordított ozmózis berendezéssel 24 Brix koncentrációig sűrítjük be a mustot. Az eredményen az sem változtat, hogy az energia árak növekedésével növekszik az üzemeltetési költség, és ezzel együtt az összköltség is.

Az optimális besűrítési koncentrációhoz szükséges transzmembrán nyomáskülönbségek értékei a mellékletben lévő táblázatokból ill. az oszlopdiagramokról leolvasható.

Itt eltérés mutatkozik az idei árakon számolt eredmények, és az 50%-os áremelés után kapott értékek között.

Idei árakon számolva a nanoszűrő berendezést maximális, azaz 110 bar transzmembrán nyomáskülönbségen, a fordított ozmózis berendezést pedig 100 bar transzmembrán nyomáskülönbségen kell üzemeltetni.

Az energia árak emelése után nanoszűrő berendezés esetén elég a 100 bar, fordított ozmózis berendezés esetén pedig a 90 bar transzmembrán nyomáskülönbség alkalmazása.

5.1.6. Költségbeclés

A költségbeclést egy átlagos teljesítményű mustbesűrítő adataira végeztem el.

A költségek a 5.1.5. fejezet szerint épülnek fel. A fordított ozmózis és a nanoszűrés esetében a kiindulási értékek más-más nagyságúak.

A dinamikus programozás alapján az idei energiaárakkal számolva az alábbi kiindulási adatokkal számolhatunk.

Az így kapott kiindulási adatokat a 19. táblázatban foglaltam össze.

19. táblázat A költségbeclés kiindulási adatai

Változott paraméter	RO membrán esetén	NF membrán esetén
Kiindulási koncentráció	12 %	24 %
Végső koncentráció	24 %	45 %
Alkalmazott nyomás	100 bar	110 bar
Alkalmazott hőmérséklet	20 °C	20 °C
Alkalmazott recirkulációs térfogatáram	625 l/h	625 l/h
A permeátum számított fluxusa	2,6 L/m ² h	3,2 L/m ² h
Besűrítendő anyag mennyisége	12000 L/ nap	5760 L/nap
Besűrített anyag mennyisége	5760 L/nap	2160 L/nap

Az 5.1.5. fejezet képleteit használva a fenti kiindulási adatokat használva a 20. táblázatban összefoglalt eredményeket kaptam.

20. táblázat A beruházási és üzemeltetési költségek összefoglaló táblázata

Költségoptimum helyen	RO membrán költségei (Ft/év)	NF membrán költségei (Ft/év)	A sűrítési folyamat össz költségei
ÖSSZBK	461 393	299 127	760 520
ÖSSZÜK	415 296	228 413	643 709
<u>Össz költség</u>	876 689	527 540	1 404 230

5.1.7. A membránszűrés és a bepárlás gazdasági összehasonlítása

A költségbecslés fejezetben tárgyalt besűrítő teljesítményét alapul véve a bepárló üzemeltetési költségeit a nettó energiaigényből becsültem. A beruházási költségeit pedig gyári adatok alapján kaptam.

A közölt nettó hőmennyiség:

$$Q^* = W * r_{t=50^\circ C} \quad (44.)$$

ahol: Q^* közölt hő [KJ]
 W elpárologtatni kívánt víz mennyisége [kg]
 $r_{t=50^\circ C}$ víz párolgáshője 50°C-on [kJ/kg]

Az elpárologtatni kívánt víz mennyiségét a 44. képletből számolhatjuk

$$W = L_1 - L_2 \quad (45.)$$

ahol: L_1 a bepárolni kívánt mennyiség [kg]
 L_2 a sűrítmény mennyisége [kg]

A sűrítmény mennyiségét az anyagmérlegből számolható

$$L_2 = L_1 \frac{c_{be}}{c_{ki}} \quad (46.)$$

ahol: c_{be} a belépő folyadék koncentrációja [m/m%]
 c_{ki} a kilépő folyadék koncentrációja [m/m%]

A belépő koncentráció 14 m/m%-os, egy átlagos mustnak megfelelően. A kilépő a mikrobiológia biztonságához szükséges 45m/m%. Az összevethetőség kedvéért a besűrítendő anyagmennyiség a fiktív, membrántechnológiát használó üzemével azonos, tehát 12000 kg. A 46. egyenlet szerint számítva a sűrítmény mennyisége 3360 kg. Ebből számítva a 44. képlet alapján az elpárologtatandó anyag mennyisége 8640 kg.

A víz párolgáshője 50 °C-on a Perry szerint 2382 kJ/kg. A közölt nettó hőmennyiség a 44. képlet alapján $2.86 \cdot 10^7$ kJ/nap.

Az üzemeltetési költség a nettó energiaszükséglet alapján tehát:

$$\ddot{U}K_{bep} \left[\frac{Ft}{\acute{e}v} \right] = \frac{2}{3} * e_{\acute{a}v} \left[\frac{Ft}{kWh} \right] * \frac{\dot{Q}}{3600} \left[\frac{kWh}{nap} \right] * \tau \left[\frac{nap}{\acute{e}v} \right] \quad (47.)$$

ahol: $e_{\acute{a}v}$ a villamosenergia egységára
 τ a üzemelő nappalok száma évente

A 2/3-os konstanst a folyamat alatt visszanyert energia miatt vezettem be, ugyanis a bepárló két testes és így mód van a második fokozatból kilépő gőzök energiáját felhasználni az első fokozatban.

Az üzemeltetési költség, a 45. képlet alapján számítva 3 176 000 Ft/év.

A teljes üzemeltetési költség megállapításához még szükség van az előmelegítés és az anyagmozgatás költségeinek kiszámítására.

Az előmelegítés 20°C-ról való melegítést jelent az 50 °C-os forrásponthi hőmérsékletre. Ennek költségét szintén a nettó közölt hőmennyiségből számítottam.

$$Q_{köz} = q_m c_{must} \Delta t \quad (48.)$$

ahol: q_m a napi sűrítendő mennyiség [kg/nap]
 c_{must} a must fajhője [J/kg°C]
 Δt az előmelegítőbe belépő és az abból kilépő must hőmérsékletének különbsége

A fajhő értéke közelítőleg 3.8 J/kg°C. A közölt hőmennyiség a fenti képlet alapján $1.4 \cdot 10^6$ kJ/nap.

Az előmelegítés üzemeltetési költsége, a 46. képlet alapján számítva 228000 Ft/év.

Az anyagmozgatás üzemeltetési költségét ipari tapasztalatok alapján állapítottam meg.

A besűrítő üzemnek szüksége van 1 darab 1 kW-os, 2 darab 2kW-os és 1 darab 4kW-os szivattyúra, ami az elrendezési rajzból is látszik.

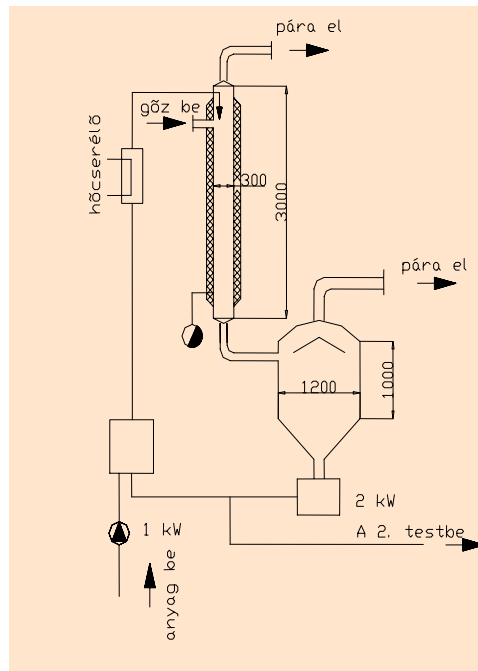
Így összesen 9 kWh szükséglet lép fel óránként. Az anyagmozgatás üzemeltetési költség, a 39. képletet alapul véve 108 000 Ft éves szinten.

Az üzemeltetési költségek mellett a beruházási költségek is számottevőek.

Az előmelegítés beruházási költsége a 47. képlete alapján számolható. A k hőátadási tényező gőzfűtéses lemezes hőcserélő esetén 4000 W/m²K. A fűtés redukált gőzzel történik a hőmérséklete 80 °C. Az effektív hőmérséklet különbség így 30°C.

A felület a fenti kiinduló adatok alapján 5m², a beruházási költség pedig 20 000 Ft.

A bepárló egy esőfilmes két testes készülék. A teljesítményből adódnak a geometriai paraméterei, amiket a 35. ábrán látható.



35. ábra Egytestes bepárló vázolata

A gőzfejlesztő teljesítménye az elpárologatni kívánt víz mennyiségéből adódik. A gőzfűtést 90%-os hatásfokkal számolva a teljesítmény 320 kg gőz/nap. Így az igényeket kielégítő gőzfejlesztő egy vízteres, „B” kategóriájú gőzkazán.

A beruházási költségek közé sorolható a szivattyúk költségei is. A beruházási költségeket a gyári adatok alapján az 21. táblázatban foglaltam össze.

21. táblázat Beruházási költség összefoglalása

Megnevezés	Darab	Egységár [eFt]	Össz. Ár [eFt]
Mono szivattyú	2	260	520
Centrifugál	1	100	100
Vákuum	1	80	80
Bepárló (két test)	2	2500	5000
Előmelegítő	1	200	200
Kazán	1	2000	2000
Vízlágyító	1	300	300
Össz. beruházási költség			8 200

A bepárló berendezés és kiegészítőinek 10 éves amortizációját figyelembe véve a összes beruházási költség éves szinten 820 000 Ft/év

A fenti eredményeket összevetve a 5.1.6. fejezetben kapott membrántechnológiát használó üzem költségeivel, azt kapjuk, hogy a bepárlás kisebb beruházási költséggel létrehozható. A

bepárlás nagy üzemeltetési költsége, ami a fűtésből és elpárologtatásból adódik, az évi összes költséget jobban megnöveli, mint a membránoknál. Így összességében a bepárlás költsége **háromszoros** a membránszűrést használó eljárásénak.

22. táblázat Összehasonlító táblázat

	Membrán szűrés	Bepárlás
Beruházási költség (Ft/év)	760 520	820 000
Üzemeltetési költség (Ft/év)	643 709	3 512 000
Összes költség (Ft/év)	1 404 230	4 332 000
1 hL besűrítési költsége (Ft/hL)	390	1200
1 L sűrítmény előállítási költsége (Ft/L)	22,3	68,7

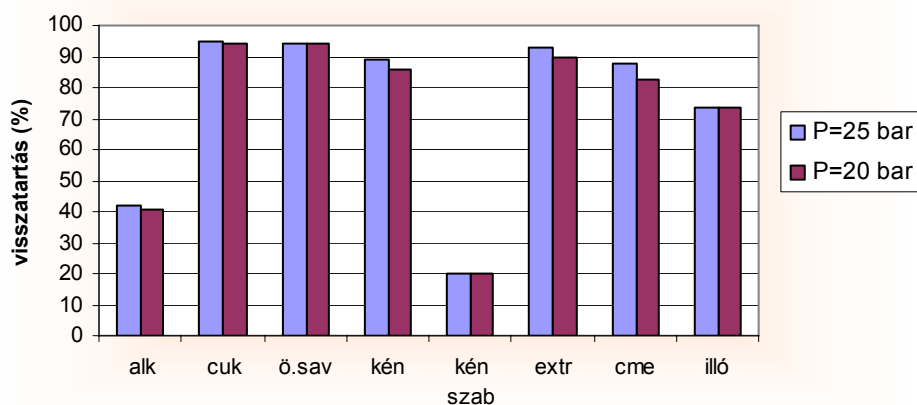
5.2. Borsűrítés

A kísérletek és értékelésük után megállapítható a membrán technológia gazdasági előnye is. Ezért érdemes a másik alternatív felhasználási mód (borsűrítmény készítése) lehetőségét is vizsgálni.

5.2.1. A megfelelő membrán kiválasztása

Az irodalmi anyag nem tájékoztatott kellőképpen ilyen borsűrítmények készítésére vonatkozólag, így a megfelelő membrán kiválasztásával kezdtem a kísérlet sorozatokat. Ezt követően a kiválasztott membránra végeztem el a mustsűrítéshez hasonló, teljes körű elemzést.

A bor besűrítési kísérleteimet egy Berghoff 95%-os sóvisszatartással rendelkező fordított ozmózis membránnal kezdtem. A visszatartások értékei viszonylag jónak mondhatók, mert a cukormentes extrakttartalmat 80% felett, míg az összes extrakttartalmat 90 % felett tartja vissza a membrán (45. ábra).



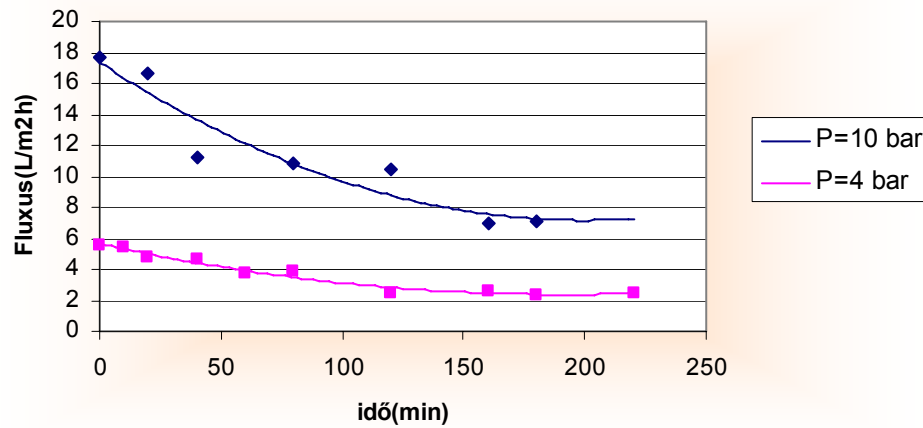
36. ábra Fordított ozmózis membrán teszt analitikai eredményei

Tehát ami a visszatartásokat illeti, a membrán megfelelne a célnak, hiszen a 85-95% visszatartás nagyon jónak mondható. Jól látható, hogy a nyomás ilyen kismértékű változtatására kicsi, de a főbb vizsgált összetevőre nézve változás állt be a visszatartásoknál. Ami kiemelendő még, hogy a mérgező anyagoknak is tekintett alkoholt és kénessavat kisebb mértékben tartja vissza a membrán. Azaz a sűrítvényben csökken arányuk a pozitív anyagokkal szemben. Ez jól megfigyelhető a 36. diagrammon.

Az RO esetében viszont a perematum fluxus mértéke volt nagyon alacsony. Az irodalomban szereplőhöz (fordított ozmózis) képest is rendkívül alacsony átlag permeatum fluxus $J = 1,0 \text{ L/m}^2\text{h}$ volt tapasztalható a többszöri membrán mosás és regenerálás ellenére is. A másik fő kritérium a szeliktivitásnak sem felel meg kellő mértékben, hiszen az alkohol visszatartása nagy mértékben (40%) jelen van.

A fentiekből következett, hogy célszerű megvizsgálni a nanoszűrő membránokat is, ahol a fluxusok jobbak, mint a fordított ozmózis esetén és a visszatartások is várhatóan jók lesznek. Ezért tanszékünk kérésére a Központi Élelmiszer Kutató Intézet készített egy 20 és egy 30 % sóvisszatartással rendelkező nanoszűrő membránt.

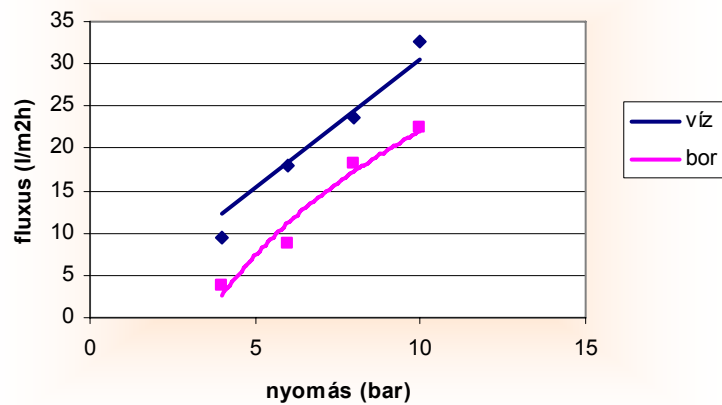
A nanoszűrés esetén, a diffúziós viszonyok miatt az eljárás során az ozmotikus nyomást leküzdve kell átjuttatni az anyagot a permeatum oldalra. A permeabilitás (B) főleg a membrán kialakításától és hidrodinamikai jellemzőktől függ, míg az ozmotikus nyomást az oldat határozza meg. Ezt jól mutatja a 37 ábra:



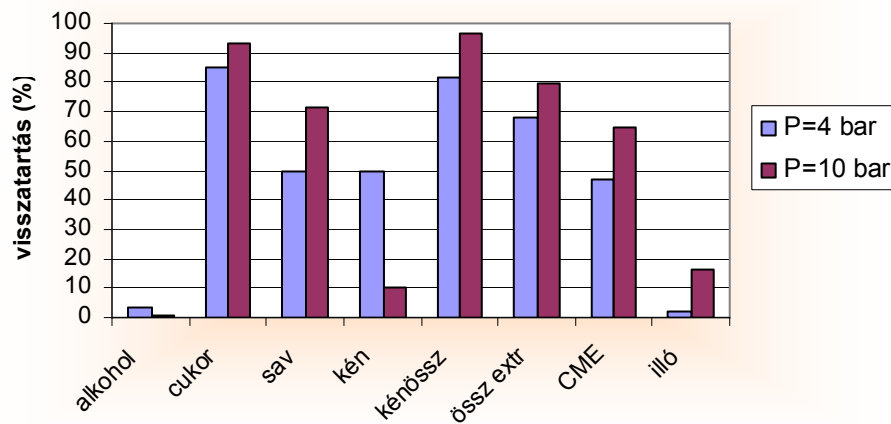
37. ábra Bor besűritése K30 nanoszűrő membránnal 20°C-on 200 L/h recirkulációs térfogatáram mellett

Itt jól látható milyen nagymértékben befolyásolja a fluxust az alkalmazott nyomás. A sűrités folyamán megnövekvő ozmotikus nyomás pedig csökkenti a kezdeti fluxusokat.

A 38.ábrán jól érzékelhető, hogy a bor szűrésekor felvett görbe eltér a tiszta víz fluxusától adott beállítási paraméterek mellett. Ez megfelel az irodalomban leírtaknak (Mondor 2000).



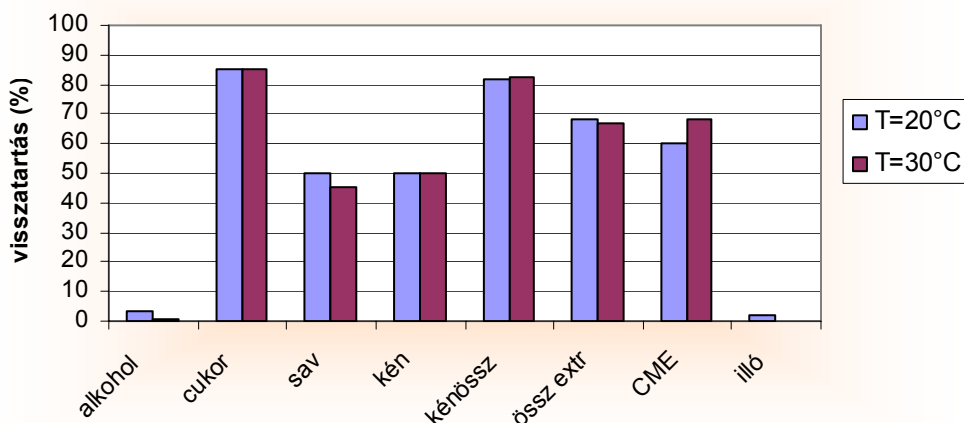
38. ábra K30 nanoszűrés fluxusai



39. ábra K30 nanoszűrő membrán visszatartásai bor sűrítésekor ($T=20^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{rec}}=200\text{ L/h}$)

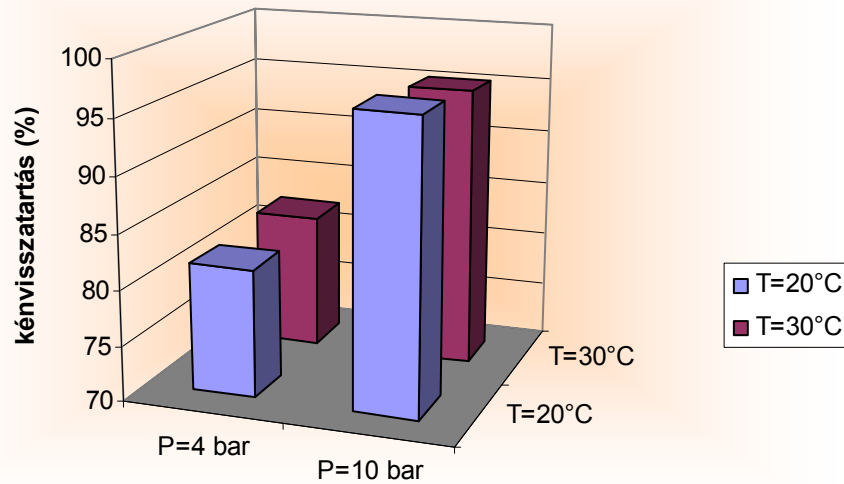
Az alkalmazott nyomás hatása a visszatartásoknál is megmutatkozik (39. ábra). A nagyobb nyomás rendre nagyobb visszatartást mutat, hiszen az oldószer annál nagyobb mértékben tudta elhagyni a rendszert. Megjegyzendő, hogy az alkohol és kénessav visszatartásai ebben az esetben is kisebb a többi értéknél, ahogy ezt láthattuk az RO membránnál is. Ebből tehát az következik, hogy a sűrítés esetében ezek az anyagok nem vagy csak kisebb mértékben dúsulnak föl.

Vizsgáltam a hőmérséklet esetleges hatását is. A modellből következett, hogy kis hőmérséklet változás is tud fluxus különbséget okozni. Ugyanis az összesített képletben szerepel a viszkozitás, ami erősen függ a hőmérséklettől.



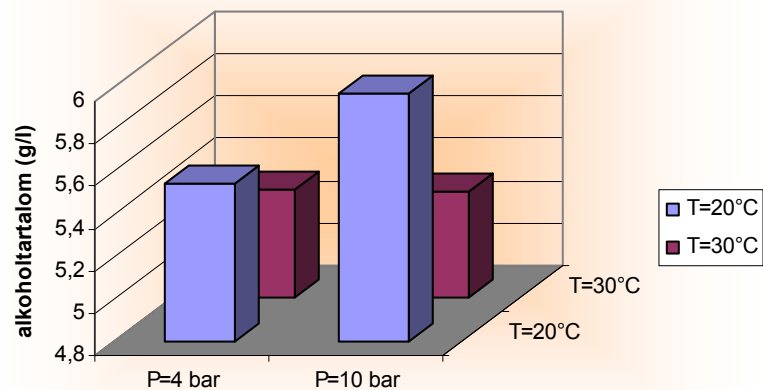
40. ábra K30 nanoszűrő membrán visszatartásai bor sűrítésekor ($\Delta P_{\text{TM}}=4\text{ bar}$, $Q=200\text{ L/h}$)

Ha megbontva vizsgáljuk a kénessav összetevőket, arra a következtetésre juthatunk, hogy jóval nagyobb a nyomás hatása, mint a hőmérsékleté, ahogy ezt a 41. ábra is mutatja.



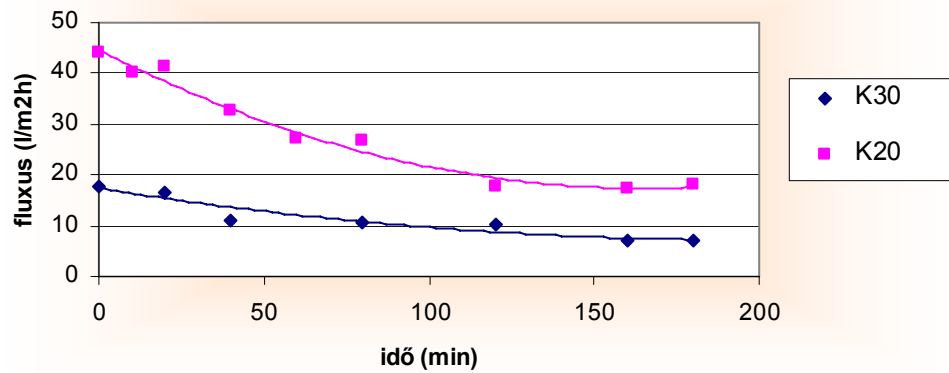
41. ábra K30 nanoszűrés szabad kénessavtartalom visszatartása bor sűrítésekor $Q_{rec}=200$ L/h

Az alkoholtartalom esetében is hasonlókat lehet megállapítani a 42. ábra alapján.



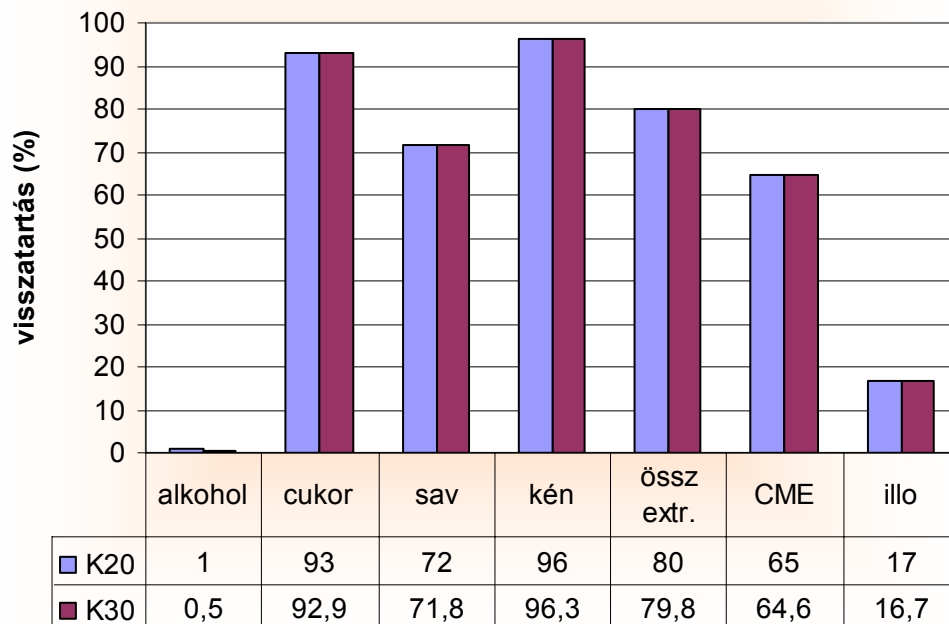
42. ábra K30 nanoszűrés retentatum alkoholtartalma bor sűrítésekor $Q_{rec}=200$ L/h

Összevetve a két különböző sóvisszatartással rendelkező kísérleti membrán fluxusait, jól látható a klasszikus lefutási alakzat. A K20 esetén nagyobb értékekről indul és nagyobb a meredeksége is, de még az átlagot tekintve így is jobb, mint a K30-as jelű membrán. Abszolút értékük pedig jóval magasabb mint a fordított ozmózis membrán esetén mért adatok, ahogy ezt a 43. ábra mutatja.



43. ábra K20 és K30 nanoszűrő fluxus lefutásai bor sűrítésénél ($\Delta P_{TM}=10\text{bar}$, $Q_{rec}=200\text{ L/h}$, $T=20^\circ\text{C}$)

A visszatartásokban szinte semmi különbséget nem mutat a két membrán. Ahogy ezt a 44. ábra és a hozzá kapcsolódó táblázat mutatja, csak tizedes eltérések mutatkoznak.



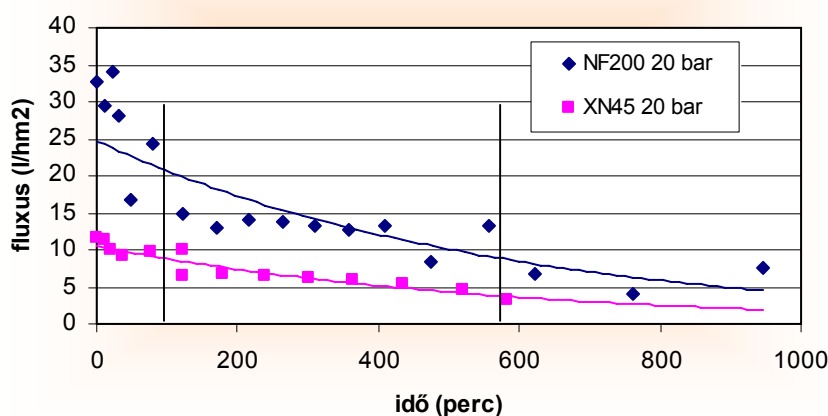
44. ábra K20 és K30 nanoszűrő membránok visszatartásai bor sűrítésénél ($\Delta P_{TM}=10\text{bar}$, $Q_{rec}=200\text{ L/h}$, $T=20^\circ\text{C}$)

Összesítve megállapítható, hogy a csekély eltérést mutató visszatartások mellett a K20 jelű membrán jóval nagyobb fluxust tud produkálni, de mindkét membrán esetében megállapítható, hogy mind a cukormentes extrakttartalom mind az összes extrakttartalom visszatartásai alacsonyok (65-80%). Így nem felelnek meg az elvárásoknak, mert a cukormentes extrakttartalom 1/3-a a permeátumba kerül, ami az értékes anyagok veszteségét jelenti. Ezért további nagyobb sóvisszatartású membránokat teszteltem.

5.2.2. Ipari membrán vizsgálat

Két ipari membránt vizsgáltam: A Dow-Filmtec NF200 membránját vettem össze az Trisep XN45 típusú membránjával

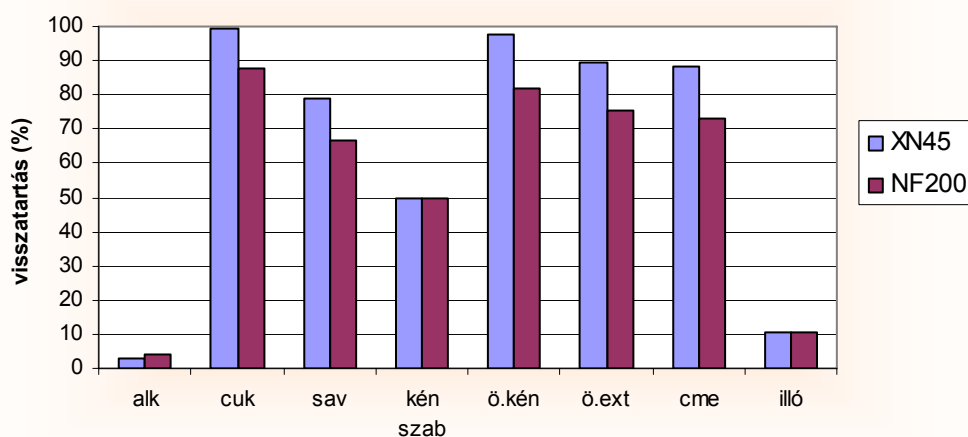
Fluxusok lefutása irodalomnak megfelelően szakaszokra bontható. Ahogy ezt Mondor és mtsai (1999) megadták. A vizsgálataim során látható az NF 200 membrán meggyőző előnye, hiszen kétszeres mennyiséget tudott produkálni a kezdeti, iniciális szakaszban. Következő szakaszban viszont jóval nagyobb mértékben, 24,21 l/m²h értékről 6,7 l/m²h esett vissza a fluxusérték, ami 73 %-os visszaesést jelentett az NF 200 esetén. Ez a változás az XN 45 membrán esetén csak 53% os volt, 9,6 –ról 4,5 l/m²h-ra. Ezzel együtt az átlag mégis jóval magasabb az NF 200 esetén.



45. ábra Nanoszűrő membránok fluxus összehasonlítása Hárslevelű 1998 bor sűrítésekor (Q=400, P=20bar, T=20°C)

Visszatartásokon látható mennyivel kisebb értékek jelennek meg az NF 200-as jelű membrán esetén. A cukor visszatartása majdnem teljes az XN45 esetén 99% míg az NF 200 csak 88 %-

ot tud nyújtani. Hasonlóan alakul a bor alapját adó összes extrakt tartalom visszatartásai is. Itt csak 16%-os a különbség 75,4% illetve 89,7%értékek között. Azonban az alkoholt és illósavat kisebb mértékben tartják vissza. Mivel számomra fontosabb volt a termék élvezeti értéke, mint a fluxusokból eredő esetleges gazdasági előny, ezért a két membrán közül az XN45-t választva készítettem el a matematikai modelleket.



46. ábra Nanoszűrő membránok összehasonlítása (Q=400 l/h, P=20 bar, T=20°C)

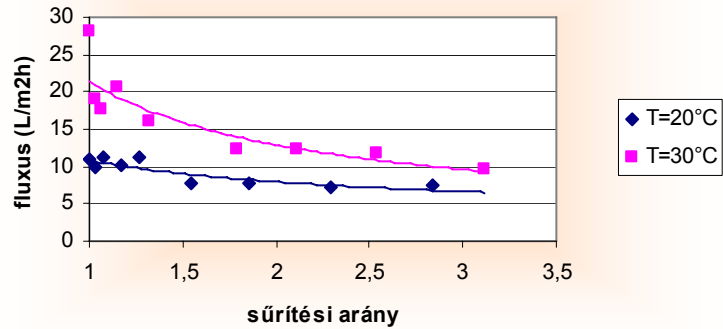
5.2.3. XN45 membrán teljeskörű tesztelése

Az előző kísérlet alapot adott arra, hogy a Trisep gyártmányú XN45 jelzésű membránnal végezzem el a borsűrítés műveleti elemzését. Ebben a kísérletben a mustsűrítéssel azonos módon 2^p típusú kísérlettervet állítottam föl. A mérések idején egy üzembiztos berendezéssel tudtam dolgozni, amely azt eredményezte, hogy a körülmények egy-egy beállítás esetén nem vagy csak kis mértékben változtak (+/- 3%).

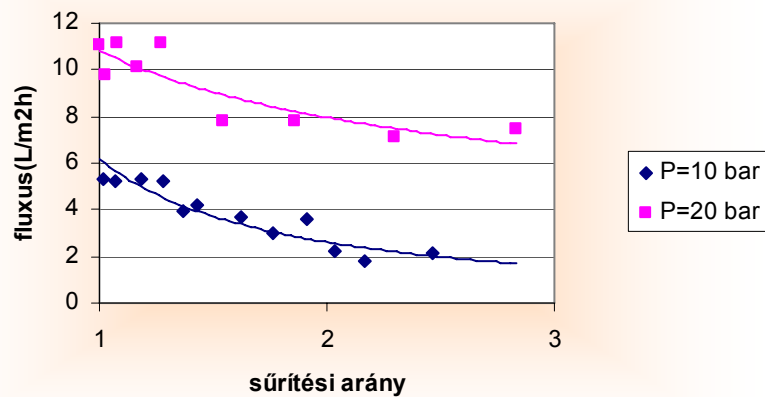
A mérések folyamán tudtam mérni a permeatum fluxust, ami az egyik legfőbb gazdasági paraméter. E mellett folyamatosan mértem a sűrítmény és a permeatum koncentrációját, ami a folyamat lejátszódásáról adott információt. A sűrítményből és a szűrletből azonos sűrítési aránynál vettem a mintákat, melyekből analitikai úton kaptam meg az összetevők mennyiségét.

A műveleti paraméterek ráhatását vizsgáltam a különböző összetevők visszatartásaira és a permeatum fluxusára. Majd az optimum megkeresése után elvégeztem a műveleti paraméterek változtatásának gazdasági elemzését, azaz melyik paraméter változtatása jelent gazdaságilag nagyobb terhet. A hőmérséklet és a nyomás hatása a fluxusra minden esetben pozitív volt, azaz a paraméterek növelésére a fluxus emelkedett. Ez jól látszik a 47. és a 49. ábrán. Az egymással szinergens hatás miatt változik a befolyásolás mértéke, ezért csak annak

előjele mutatkozik meg. A nyomás esetén hasonló a diagram, és itt a változás majdnem 100% azaz egyenes arányosság áll fenn. Jól látható, hogy a nyomás 10 bar-ról 20 bar-ra való emelése majdnem minden ponton megduplázódott fluxust (pl.: 1,9 sűrítési aránynál 3,6 és 7,8 L/m²h) eredményezett.



47. ábra Hőmérséklet hatása permeatum fluxusra XN45 membránnal való borsűrítés esetén ($\Delta P_{TM}=20\text{bar}$ $Q_{rec}=200\text{ L/h}$)



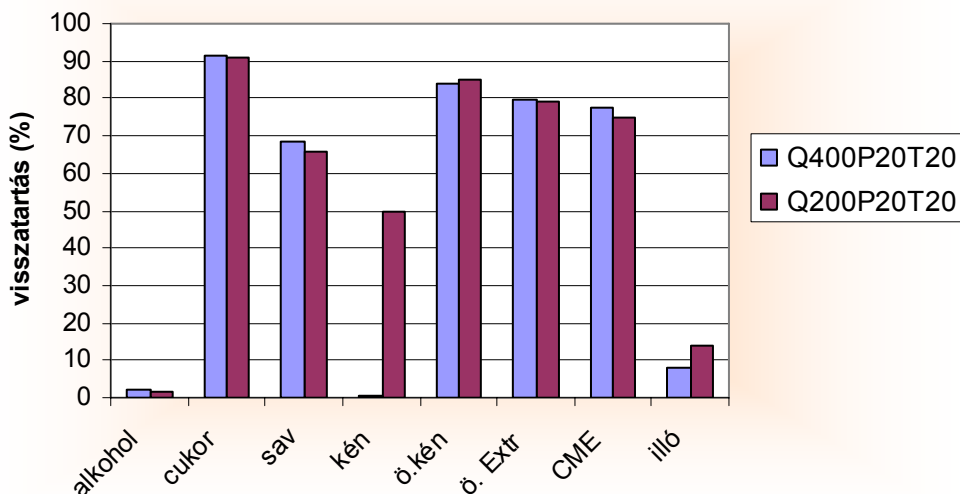
48. ábra Nyomás különbség hatása permeatum fluxusra XN45 membránnal való borsűrítés esetén ($T=20^\circ\text{C}$, $Q_{rec}=200\text{ L/h}$)



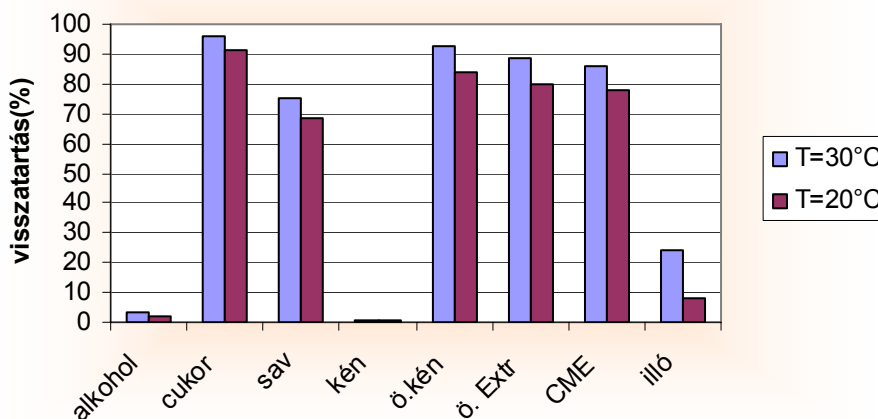
49. ábra Recirkulációs térfogatáram hatása permeatum fluxusra XN45 membránnal való borsűrítés esetén ($\Delta P_{TM}=20\text{bar}$, $T=30^\circ\text{C}$)

A 49. ábrán látható, hogy a recirkulációs térfogatáram hatása nem olyan egyértelmű, mint az előző két esetben. A hatása negatív, azaz növekvő recirkulációs térfogatáram csökkenő permeatum fluxust eredményez. A két görbe pedig a sűrítési arány növelésével közeledik egymáshoz és a 3,4 sűrítési arány esetén össze is ér. Ez minden esetben kimutatható volt, de az együtthatásokat is figyelembe véve a nyomás növelése esetén ez a különbség valamivel nagyobb volt.

Hasonló megfigyeléseket végeztem a visszatartásokra is. A 50. ábrán látható, hogy a recirkulációs térfogatáramnak a visszatartásokra sincs egyértelmű hatása. Itt a cukor és az összes extrakt tartalom esetén nem mutat változást, a kénessavtartalom és illósav kivételével a többi összetevő visszatartása pedig növekszik a hatás növelésével.

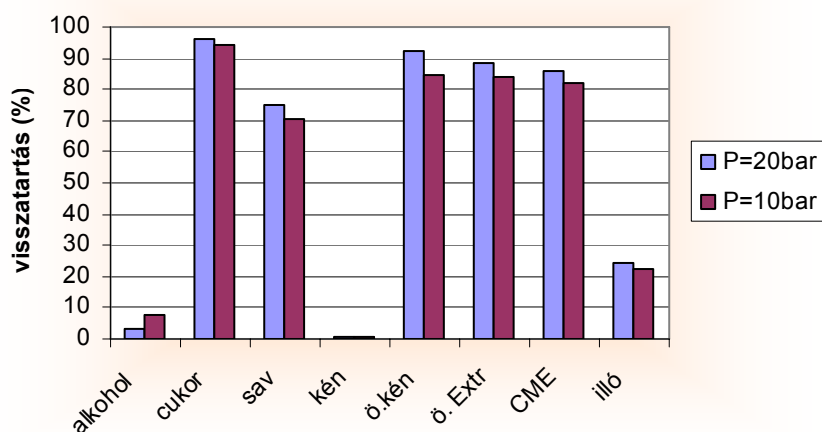


50. ábra Recirkulációs térfogatáram hatása visszatartásokra XN45 membránnal való borsűrítés esetén ($\Delta P_{TM}=20\text{bar}$, $T=20^\circ\text{C}$)



51. ábra Hőmérséklet hatása visszatartásokra XN45 membránnal való borsűrítés esetén ($\Delta P_{TM}=20\text{bar}$, $Q_{rec}=400\text{ L/h}$)

A hőmérséklet hatása egyértelmű a visszatartásokra. A visszatartás nagyjából azonos mértékben csökkent a hőmérséklettel a szabad kénessavtartalom kivételével. A 10°C különbség átlagosan 10 % visszatartás csökkenést jelentett állandó nyomás ($P=20\text{ bar}$) és állandó recirkulációs térfogatáram ($Q=400\text{L/h}$) mellett.



52. ábra Nyomás különbség hatása visszatartásokra XN45 membránnal való borsűrítés esetén ($T=20^\circ\text{C}$, $Q_{rec}=200\text{ L/h}$)

A nagyobb nyomás 5%-os visszatartás növekedést eredményezett. Kivételt képez az alkohol. Ezt láthattuk a fordított ozmózis membrán esetében is. Ez természetesen azt jelenti, hogy a

nyomás növelésére a sűrítmény összetétele kedvezőbben alakul, hiszen a feldúsulás mellett az alkohol csak elenyésző mértékben (10% alatt) fog növekedni.

A fenti megállapítások statisztikai elemzését a 2^p kétszintű faktoros kísérlettervet követve végeztem el. Regressziós közelítés során a must esetén használt alapmodellt alkalmaztam az 60. oldalon leírt 24. egyenlet szerint.

Az együtthatók becslését és azok statisztikai vizsgálatát a STATISTICA programmal végeztem el.

A modell helyességét, vagyis a statisztikai megfelelését hasonlóan végeztem el, mint ahogy a mustsűrítésnél. A reziduumok szórása, normalitás vizsgálat, és illeszkedési vizsgálat a 2. sz. mellékletben található.

A fentiek alapján megállapítható hogy a felállított modell jól illeszkedik a mért adatokhoz és megfelel a vizsgálati kritériumoknak.

Hasonló vizsgálatokat elvégezve a következő egyenleteket kapjuk a különböző összetevőkre:

$$R_{\text{alkohol}} = 1,79 + 3,37 \cdot Q + 4,71 \cdot T - 4,68 \cdot PT$$

$$R_{\text{cukor}} = 91,1 + 2,33 \cdot P + 3,85 \cdot T + 2,29 \cdot QP + 3,34 \cdot QT - 1,58 \cdot PT$$

$$R_{\text{sav}} = 64 + 6,5 \cdot Q + 5,8 \cdot P + 3,85 \cdot T + 1,89 \cdot QP + 6,15 \cdot QT - 3,09 \cdot PT$$

$$R_{\text{kén}} = 81,59 + 6,8 \cdot P + 5,83 \cdot T + 5,43 \cdot QP + 6,72 \cdot QT - 5,14 \cdot PT$$

$$R_{\text{öextr}} = 78,68 + 3,9 \cdot Q + 4,46 \cdot P + 5,03 \cdot T + 2,49 \cdot QP + 6,23 \cdot QT - 2,41 \cdot PT$$

$$R_{\text{cme}} = 73,82 + 8,33 \cdot Q + 5,46 \cdot P + 5,76 \cdot T$$

$$R_{\text{illó}} = 12,95 + 4,97 \cdot Q + 10,53 \cdot T$$

A fluxusra is meghatározható a fenti közelítés

$$R_{\text{flux}} = 8,39 + 5,76 \cdot P + 3,8 \cdot T$$

Látható, ahogy azt a fluxus lefutások is mutatták, hogy a recirkulációs térfogatáram nem befolyásolja a végeredményt, ahogy az interakciós tagok sem.

A vizsgálatok során célszerű megállapítani a működés optimális feltételeit. Hasonló módon mint a mustsűrítés esetén, itt is Gauss-Seidel módszerrel határoztam meg a kritikus egyenletek optimumjait. Mivel egy egészségre pozitív hatással bíró sűrítmény készítése a cél, ezért az alkoholtartalom minimalizálása illetve az egyéb szárazanyag (cukor mentes extrakt) maximalizálása volt a feladat. E mellett az élvezeti értéket rontó illósav csökkentése szerepelt mint kiegészítő cél. Természetesen a szűrlet fluxus, mint gazdasági tényező maximalizálása szerepelt a kitűzött célok között.

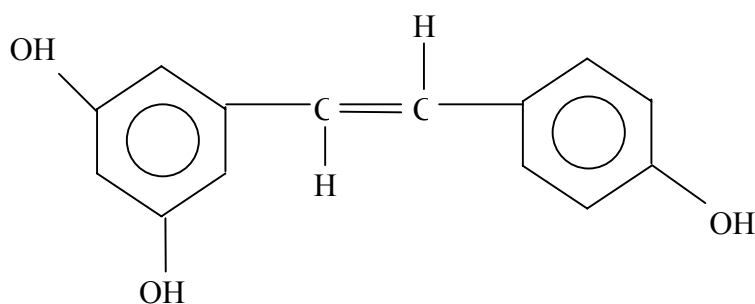
23. táblázat Borbesűrités műveleti optimum pontja

Célfüggvény		P (bar)	T (°C)	Q (L/h)	Célfüggvény értéke
Alkoholtartalom	Min	-----	20	200	0
Illósav tartalom	Min	-----	20	200	0
Cukormentes Extrakt tartalom	Max	20	30	380	97,5
Szűrlet fluxus	Max	20	30	----	17,5

A 23. táblázatból jól kivehető, hogy az optimum pontok eltérnek egymástól. Tehát szükséges egy kompromisszumos optimum meghatározása. Azonban az alkoholtartalom visszatartásának valós számai a 0 és 5,5 százalék között változik. Ez azt jelenti, hogy ha maximum ponton állítjuk be a paramétereket, a visszatartás értéke csak 5 % lesz. Az illósavtartalom esetén is ez állapítható meg, azzal hogy ott a maximum érték 29%. Tehát a szűrlet illetve a cukormentes extrakttartalom illetve visszatartás által szabott optimumpont lesz a műveleti optimum pont, ahol az alkohol visszatartás 5,1% az illósavtartalom visszatartása pedig 28 %.

5.2.4. Rezveratrol vizsgálat

A borok számos egészségmegőrző védő- és tápanyagot tartalmaznak. A mai kutatások kiterjednek a különböző antioxidánsok, így a polifenolok számos vegyületére. Ezen a területen megkülönböztetett figyelmet vívott ki a 3,5,4'-trihidroxi-transz-difenil-etilén vagyis a rezveratrol. A stilbénekhez tartozik. Létezik cisz izomerje is (izostilbén), de a szterikus gátlás, -hidroxil csoportok egy oldalon való elhelyezkedése miatt ezen alak nem stabil.



53. ábra Transz-rezveratrol szerkezeti képlete

Növényi védőanyagnak számít. A növények különböző támadások ellen termelik. Így a szőlőben is egy egyfajta természetes immunanyagként jelenik meg gombás fertőzöttség esetén. Humán egészségügyi hatása a szív-és érrendszeri betegségek gátlásában jelentkezik.

Fremont (1999). A kutatások egyértelműen bizonyítják, hogy a vörösborok rendelkeznek a legnagyobb mértékben ezzel az anyaggal. A fehérborok csak ezen mennyiség tizedével. A tokaji borok botritiszes fertőződés miatt a két határérték között helyezkednek el.

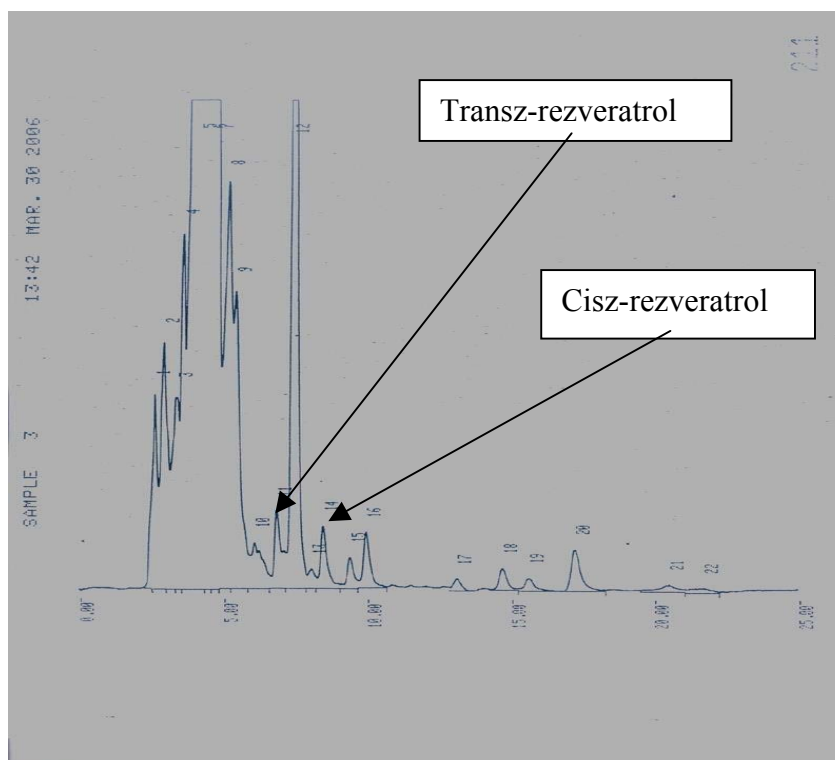
A kutatásaim során természetesen vizsgáltam a rezveratrol jelenlétét és ennek változását a különböző beállított paraméterek esetén.

A vizsgálatokat egy Hewlett-Packard típusú HPLC berendezésen végeztük az alábbi paraméterekkel:

- Lineáris elucióval végeztük a mérést.
- Az eluens 60% vizes fázisú (0,1 tf%-os foszforsav oldat) és 40% szerves fázisú (aceto-nitril) összetételű volt.
- Alkalmazott pH=3
- Alkalmazott nyomás 100 bar
- 0,7 mL/perc kolonnában lévő sebesség
- 306 nm hullámhosszon
- detektálás spektrofotométerrel

- MERCK gyártmányú Purospher Star RP-18-E 250-4 (5 μm) típusú kolonnát használva.

(membrán jellemzők: RP – fordított fázisra; 18- C^{18} szerves fázisra; E-end capped 250mm hosszú 4 mm átmérőjű 5 μm szemcseméretű poláris fázis)



54. ábra Szűrlet kromatogramm Tokaji Hárslevelű borsűrítés során ($\Delta P_{\text{TM}}=20$ bar, $T=30^\circ\text{C}$, $Q_{\text{rec}}=200$ L/h)

A kromatogrammon jól látszik, hogy a transz-rezveratrolhoz tartozó csúcs görbe egy kis mértékben rásimul a következő komponensére. Ez a lineáris elúció következménye és egy bizonyos állandó hibát ad. A lenti módszer viszont alkalmat ad arra, hogy az állandó hibákat kiküszöböljük.

Számomra ugyanis a műveleti paraméterek hatása volt fontos, így az arányok fontosabbak, mint a reális valódi koncentráció. Azaz csak a kromatogramm cisz és transz rezveratrol csúcsaihoz tartozó területeket arányítottam. Tehát összevettem a kiindulási borhoz képest a permeatumban szereplő értékeket. Így a sztenderdizált anyagmérlegen átvezetve, meghatározható volt a rezveratrol két izomerjének visszatartásai.

A visszatartás a két végtermék koncentrációjának aránya ahogy látható a 4. képletben. A kromatogramm integrálásakor kapott területi eredmények arányban állnak az adott komponens koncentrációjával. Ezeket a területek arányítottam egymáshoz.

$$\frac{A_{eredeti}}{A_p} = \frac{c_{eredeti}}{c_p} \Rightarrow c_p = \frac{A_p * c_{eredeti}}{A_{eredeti}} \quad (49.)$$

ahol $A_{eredeti}$ az eredeti bor adott összetevőjéhez tartozó kromatogram csúcs alatti terület

A_p a permeatum ugyanazon összetevőjéhez tartozó kromatogram csúcs alatti terület

$c_{eredeti}$ az eredeti bor adott összetevőjének koncentrációja

c_p a permeatum összetevőjének koncentrációja

Az anyagmérlegből pedig a meghatározható a sűrítmény koncentrációja:

$$V_{eredeti} * c_{eredeti} = V_f * c_f + V_p * c_p \Rightarrow c_f = \frac{(V_{eredeti} * c_{eredeti}) - (V_p * c_p)}{V_f} \quad (51.)$$

ahol $V_{eredeti}$ -az eredeti bor térfogata

$c_{eredeti}$ -az eredeti bor adott összetevőjének koncentrációja

V_f -a sűrített bor térfogata

c_f -a sűrített bor adott összetevőjének koncentrációja

V_p -a permeatum térfogata

c_p -a permeatum adott összetevőjének koncentrációja

A visszatartás képletébe behelyettesítve az utóbbi két kifejezést kapjuk a :

$$R = 1 - \left(\frac{A_p}{A_{eredeti}} \right) \left(\frac{V_p}{V_{eredeti} - \frac{A_p}{A_{eredeti}} V_p} \right) \quad (52.)$$

Itt látható, hogy a térfogatok és komatogram területek segítségével meghatározható adott komponens visszatartása.

A 24. táblázatban láthatók a transz-rezveratrol mérési eredményei

24. táblázat Transz-rezveratrol mérési eredményei

Qrec(L/h)	P (bar)	T (°C)	Aeredeti	Ap	Ap/Aeredeti	Rtransz
200	10	20	30211	12301	0,41	81,7
200	20	20	30211	13580	0,45	79,3
200	10	30	30211	13731	0,45	79,2
200	20	30	30211	13249	0,44	80,0
400	10	20	30211	11465	0,38	84,1
400	20	20	30211	8052	0,27	91,0
400	10	30	30211	13488	0,45	82,4
400	20	30	30211	11482	0,38	84,6
300	15	25	30211	19178	0,63	72,4
300	15	25	30211	20001	0,66	70,4
300	15	25	30211	18220	0,60	74,6

A cisz-rezveratrol esetében is elkészíthető a táblázat (25. táblázat). Látható, hogy valamelyest nagyobb visszatartások szerepelnek ebben az esetben. Magyarázat lehet a molekula szerkezete, hiszen stabilabb forma, mint a cisz izomer.

25. táblázat Cisz-rezveratrol mérési eredményei

Qrec(L/h)	P (bar)	T (°C)	Aeredeti	Ap	Ap/Aeredeti	Rcisz
200	10	20	21970	10151	0,46	78,3
200	20	20	21970	13289	0,60	67,6
200	10	30	21970	16561	0,75	63,5
200	20	30	21970	14442	0,66	61,9
400	10	20	21970	7570	0,34	88,8
400	20	20	21970	7558	0,34	87,7
400	10	30	21970	5219	0,24	92,2
400	20	30	21970	9151	0,42	82,5
300	15	25	21970	7281	0,33	89,0
300	15	25	21970	7350	0,33	88,8
300	15	25	21970	7150	0,33	89,2

A fenti alapadatok alapján elkészíthető a statisztikai elemzés hasonlóan az előzőkhöz.

Az így kapott egyenletek:

$$R_{\text{cisz}} = 75,84 + 21,77Q - 7,56 \cdot P - 7,32 \cdot T + 8,59 \cdot QT$$

$$R_{\text{transz}} = 78,84 + 13,45 \cdot Q$$

Ezeket az összefüggéseket nem találta szignifikánsnak a program. Így elmondható, hogy ha változik is a rezveratrol aránya a paraméterek változtatásával, az nem függ össze szorosan. Tehát a visszatartás a vizsgált intervallumban független az alkalmazott nyomástól és hőmérséklettől, az elérhető mértéke pedig 92%.

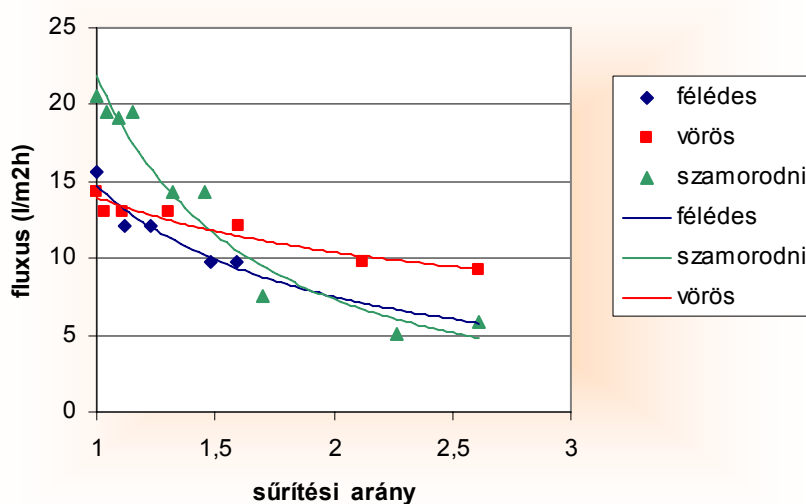
5.2.5. Bor típus hatásai

A sűrítési kísérleteket elvégeztem különböző borokkal. Ekkor a borok tulajdonságainak hatásait vizsgáltam. Melyik bor sűríthető a leggazdaságosabban illetve milyen visszatartásokat eredményeznek.

Méréseimet egy meghatározott műveleti paraméterek beállítása mellett végeztem. ($\Delta P_{TM}=20$ bar, $T=30^\circ\text{C}$, $Q_{rec}=400$ L/h)

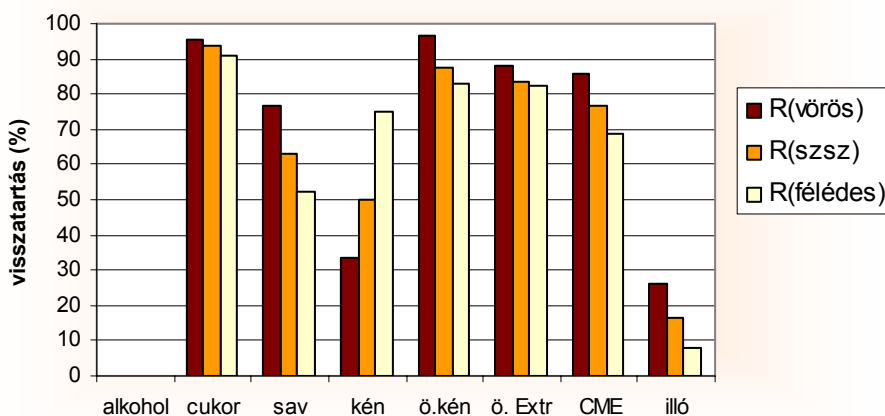
A kiindulási anyagnak a különböző polifenol –köztük a rezveratrol- tartalmú borokat használtam. Igyekeztem olyan borokat bemérni amelyekről már számos kísérlet bizonyította, hogy polifenol tartalmuk jelentősen eltér. Ezért választottam egy egyszerű fehérbort maradék cukortartalommal, (félédes-Hárslevelű 2004), egy nagy cukormentes-extrakt tartalommal rendelkező száraz bort (szamorodni-Tokaji száraz szamorodni 2001) és egy vörösbort (vörös-Egri cuvéé 2001).

A nagy kiindulási cukormentes extrakt tartalommal rendelkező száraz szamorodni változott a legjelentősebben. Folyamat során 80% fluxus esést lehet megfigyelni, míg a vörösbort fluxusa kisebb mértékben, összesen 30 %-ot csökkent. Ami azt jelenti, hogy a nagy szárazanyag tartalom a fluxust jelentősen csökkenti a sűrítés folyamán, míg a cukortartalom a kiindulási fluxus értékeket befolyásolja. Ugyanis a kisebb kiindulási cukormentes extrakt tartalommal rendelkező, 35g/L cukortartalmú Hárslevelű eleve 6 L/m²h kiindulási permeatum fluxus csökkenéssel indul, ez a szárazborhoz képest 25%-al kisebb. Ez látható a 55. ábrán.



55. ábra XN45 különböző bor sűrítési folyamatainak szűrlet fluxusai ($\Delta P_{TM}=20$ bar, $T=30^\circ\text{C}$, $Q_{rec}=400$ L/h)

A visszatartások összevetésekor a vörösbor esetén voltak a legjobb értékek a szamorodni a közepes, míg a félédes bor a legkisebb értékeket éri el. Ez összhangban áll a polifenol tartalommal. A vörösborban akár 10-szeres értéket is eléri a fehérborokhoz képest. Az áztatással készített szamorodniban kb 5-szörös értéket éri el a fehérborokhoz képest. A visszatartások is hasonlóképpen alakulnak ha nem is ilyen mértékben változnak. A vörösbor 5-15%-al haladta meg a fehérbor értékét, a szamorodni pedig a kettő közt helyezkedik el. Ez alapján mondható, hogy a nagy polifenol és szárazanyag tartalmú borok sűrítése esetén lehet a leggazdaságosabban elvégezni a feladatot, hiszen a legkisebb fluxusesés mellett lehetett a legnagyobb visszatartásokat elérni.



56. ábra XN45 különböző bor sűrítési folyamatainak visszatartásai ($\Delta P_{TM}=20$ bar, $T=30^\circ\text{C}$, $Q_{rec}=400$ L/h)

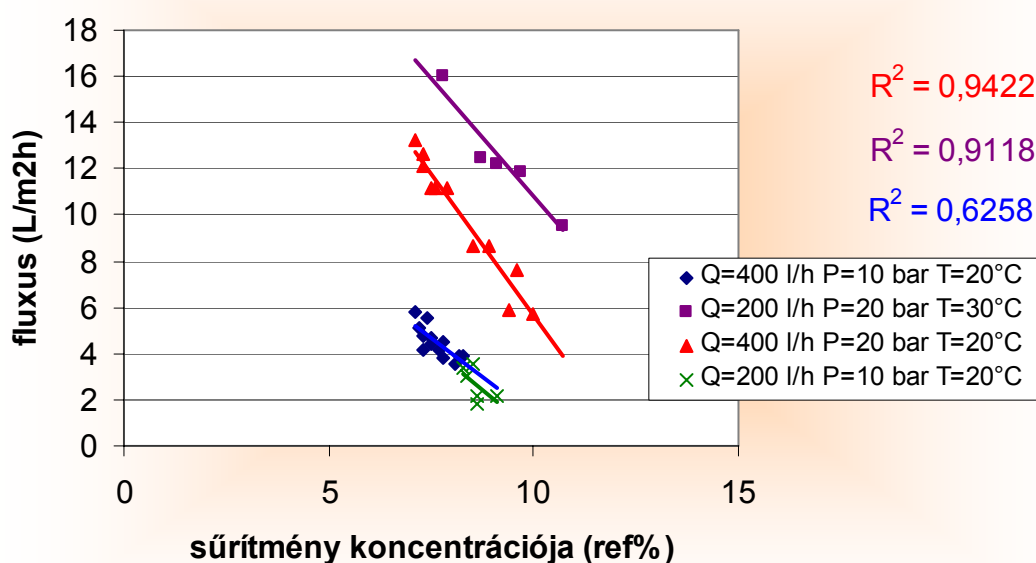
Megállapítható tehát, hogy a három vizsgált bortípus közül technológiailag leghatékonyabban a nagy szárazanyag tartalmú száraz szamorodnit lehetett sűríteni. Ettől nem sokkal marad el a vörösbor, ami a legmagasabb polifenoltartalmú. Mivel a cél egy egészségre pozitív hatással bíró készítmény előállítása, így az optimális értékeket a vörösborral érhetjük el.

5.2.6. Sűrítési folyamat modellezése

A mustsűrítésnél alkalmazott ozmotikus nyomás modellt alkalmazva látható a hasonlóság a két eljárás között. Alapul véve a kiindulási modellt megállapítható hogy itt is egy nyomás vezérelt folyamatról van szó.

$$J = B(\Delta P_{TM} - \Delta \pi) \quad (15.)$$

Ezt támasztják alá a lefutási görbék és a kapott matematikai modellek. Láthatóan nagyban befolyásolja a kihozatalt az alkalmazott nyomás változtatása. Ahhoz viszont, hogy egy ipari léptékű üzem kialakítására javaslatot tegyünk szükséges a B permeabilitási tényező meghatározása az alkalmazandó nyomás kiszámításához. A mustsűrítésnél alkalmazott számítási menetet végigvezetve az alábbi grafikont kapjuk.



57. ábra A permeabilitási tényező meghatározása borsűrítés esetén

A vizsgálódás a cukor mentes extrakttartalomra vonatkozik elsődlegesen ezt az értéket jól reprezentálja a bor koncentrációja ref %-ban.

A trendvonalak nagyobb nyomáson jobban illeszkednek a mért pontokra, de a számítás mindkét nyomáson (10 és 20 bar) hasonló értéket adott. Megállapítható hogy a borok

sűrítésekor XN45 membrán esetén 0,151 L/ m²h bar permeabilitási tényezővel számolhatunk a teljes szárazanyagra vonatkoztatva.

5.2.7. Költségbecslés

Mivel a nyomástól, a recirkulációs térfogatáramtól és a hőmérséklettől függetlenül azonos adatokat kaptunk, így elvégezhetjük a méretnövelést a látszólagos sebesség szimplex segítségével, analóg módon a mustsűrítésnél használtak alapján.

A borsűrítés lépésében (NF) 25 ref% cukortartalom a kitűzött cél, ami 1,39 Kmol/m³ molkoncentrációval egyenértékű, az ehhez tartozó van't Hoff törvényből számított ozmotikus nyomás 35 bar. Amennyiben a sűrítés végén is mérhető fluxust szeretnénk, az alkalmazott nyomásnak nagyobbak kell lennie, pld 100 bar. A permeabilitás alapján számított minimum fluxus (25 ref%) RO esetén:

$$J_{\min}^{RO} = 0,151(100 - 35) = 9,8 \frac{L}{m^2 h}$$

Az elvégzett számítások alapján az alábbi ipari méretű üzem kiindulási adataival számolhatunk.

26. táblázat Méretnövelési adatok

Paraméterek	Laboratóriumi berendezés	Üzemi méretű berendezés
Alkalmazott nyomás (bar)	20	100
Alkalmazott recirkulációs térfogatáram (L/h)	380	880
Alkalmazott hőmérséklet (°C)	30	10
Kiindulási koncentráció (ref%)	7	8
Elérendő koncentráció (ref%)	10	25
Kiindulási koncentráció Cukor mentes extraktban (g/l)	20,5	20
Elérendő koncentráció Cukor mentes extraktban (g/l)	50	80
A permeátum számított fluxusa átlagos érték (l/m ² h)	7 L/m ² h	9,8 L/m ² h
Besűrítendő anyag mennyisége	-----	5 000 l/nap

A fenti adatokat alapul véve a gazdasági számításokat elvégezve az alábbi eredményeket kaptam. 10 éves amortizációval 100 nap/éves 8 óra napi munkával. A számításokat a mustsűrítés esetén (5.1.5 fejezetben) alkalmazott képletekkel végeztem el.

27. táblázat Üzemi méretű borsűrítés felmerülő költségei

Optimum helyen	RO membrán költségei (eFt/év)
Membrán (8m²)	170
Szerelvények	3
ÖSSZBK	173
Szivattyú	16
Hűtés	156
ÖSSZÜK	172
<u>Össz költség</u>	345
<u>Fajlagos össz költség</u>	34.5
<u>sűrítményre (Ft/l)</u>	

Mivel ilyen természetű sűrítményeket még nem hoztak forgalomba, illetve ezek gyógyhatásának vizsgálatai valószínűleg még évekig el fognak tartani, nehezen összevethető más helyettesítő termékek áraival és azok előállítási költségeivel. Mindenesetre egy értékes anyagot kapunk, aminek a fajlagos költsége relatív magas, de a belőle nyerhető esetleges gyógyhatású készítmények előreláthatóan igen értékesek lesznek. Ezeket a költségeket lehet csökkenteni a melléktermék tovább földolgozásával. Mivel a kinyert szűrlet tartalmaz alkoholt ugyan valamivel kisebb mértékben, mint az eredeti borban, de ezért alkalmas lepárlásra, borpárlat pálinka készítésére.

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Komplex kétlépcsős technológiát dolgoztam ki szőlőmustok besűrítésére kísérleteim alapján. A folyamat első felében egy mikroszűrőn tisztított must elősűrítése történik fordított ozmózis segítségével, aminek eredményeképpen elérhető mustsűrűség 23-24 ref%. A második lépésként alkalmazott nanoszűrő segítségével végsűrítés történik. A vizsgálatok eredményei szerint a kiindulási must kb. 10 ref% értékéről elérhető maximális sűrűség 31-32 ref%. A kísérletek során meghatároztam a környezeti paraméterek hatásait az elérhető mustsűrűsége és a permeatum fluxusára. A kísérletek során kapott eredmények alapján állítottam föl a matematikai alapmodellre épülő leíró modelleket. (regressziós összefüggések). A kapott modellek statisztikai tesztek alapján, adekvát módon adják meg a transzmembrán nyomásesés, a hőmérséklet és a recirkulációs térfogatáram hatásait a gazdaságosságot és minőséget jelző fluxus és sűrűség adatokra. A leíró egyenleteket felhasználva határoztam meg a műveleti optimum pontot. Eszerint, mindkét szűrési tartományban 40 bar nyomás, 40°C hőmérséklet és 220 L/h recirkulációs térfogatáram mellett tudtam elérni a maximális mustsűrűséget és a maximális permeatum fluxust egyidőben.

2. A szakirodalomban fellelhető ozmotikus nyomás-modell illeszkedését vizsgáltam a mustsűrítési eredményeimre és meghatároztam a modellben szereplő B permeabilitási együttható mustra vonatkozó értékeit. Vizsgáltam az együttható értékét, annak állandóságát és a mért tartományban gyakorlatilag állandónak találtam. A fordított ozmózis kísérlet során a B permeabilitási együttható 0.0401, nanoszűrés esetén 0.0685 L/(m²h bar) értékre adódott.

3. A komplex kétlépcsős mustsűrítési mód gazdasági értékelése céljából meghatároztam egy 12000 L/nap mustmennyiséget földolgozó telep beruházási és üzemeltetési költségeit. Dinamikus programozás módszerével kiszámítottam a két lépcső RO és NF optimális kapcsolódási pontját. Megállapítottam, hogy az energiaárak változásával csak kis mértékben toódik el ez az érték: a jelen gazdasági körülmények között a fordított ozmózis eljárást 24 ref% mustsűrűségig optimális alkalmazni. Ebben a pontban legkisebbek az összes költségek, így a szükséges membránfelület fordított ozmózis esetén 32 m². Ehhez a ponthoz kapcsolódik a nanoszűrés további 40 ref% mustsűrűség koncentrálásáig. Az így szükséges nanoszűrő felület 12 m².

4. A javasolt membrántechnika segítségével mustot sűrítő üzem beruházási és üzemeltetési költségeit vettem össze egy hasonló teljesítményű bepárló üzemével. Megállapítottam, hogy

ugyan a beruházási költségek hasonlóak a membrántechnika esetén, de a bepárlásnál a fázisátmenetet biztosítandó energia költségek a bepárló üzemeltetési költségeit, így a teljes költségeket magasabbra emelik. Számításaim szerint a membrántechnika alkalmazásakor 3-szoros megtakarítást érhető el.

5. Borsűrítési kísérleteim első lépéseként különböző membránok tesztelését végeztem. Összehasonlítottam a fordított ozmózis és a különböző nanoszűrő membránok teljesítményét a borsűrítés esetében és megállapítottam, hogy a nanoszűrési eljárás alkalmas a csökkentet alkoholtartalmú borsűrítmény készítésére.

- A fordított ozmózis eljárásában megfelelően alakultak a visszatartások: átlagosan 90% értéken, de a permeatum fluxusa a gazdaságosság határa alatt maradt, 1 L/(m²h). Emellett a szelektivitás sem volt megfelelő, hiszen az alkoholt is visszatartja kb. 40%-ban.
- Nanoszűrés alkalmazása esetén a nemkívánatos anyagok: az alkohol, a szabadkén, és az illósav átjutottak a szűrletbe, visszatartásuk rendkívül alacsony volt 0-17%. Ezzel szemben a szárazanyagtartalom kismértékben de földúsult a sűrítményben (CME 65%).
- A nanoszűrési kísérleti membránok közül a K20 jelzésű jobb permeatum fluxusok (28 L/(m²h) átlagos érték) mellett a különböző összetevőkre 65-96 % visszatartásokat produkált. A K30-as jelzésű membrán visszatartása hasonló volt, de a fluxus alacsonyabb.
- A szakirodalomban fellelhető ozmotikus nyomás modell illeszkedését vizsgáltam a borsűrítési eredményeimre. A szakirodalom nem rendelkezett a modellben szereplő B permeabilitási együttható borra vonatkozó értékeivel. Megállapítottam, hogy a borsűrítés nanoszűrési kísérleteim során a B permeabilitási együttható 0,151 L/(m²h bar).

6. A kísérletek során meghatároztam a műveleti paraméterek (nyomás, hőmérséklet, recirculációs térfogatáram) hatásait az elérhető komponens visszatartásokra és a permeatum fluxusára. A kísérletek alapján regressziós összefüggésekkel modelleztem a sűrítési folyamatokat. A borsűrítés optimális körülményeinek meghatározására a kompromisszumos optimalás módszerét alkalmaztam. A cukormentes extrakttartalom nagyságát, mint a borban jelenlévő anyagok jellemzőjét maximálva, és ugyanakkor az élvezeti értéket degradáló illósavtartalomra minimalizálva kerestem a műveleti optimum pontot. A fluxust, mint a termelékenység mutatóját szintén maximálisnak kívántam meghatározni. Megállapítottam,

hogy a kompromisszumos optimum, a vizsgált borsűrítési folyamatban 20 bar transzmembrán nyomásesés, 30°C hőmérséklet és 380 L/h recirkulációs térfogatáram mellett érhető el.

7. Borsűrítés kivitelezés költségbecslése alapján megállapítottam, hogy egy átlagos méretű (10 000 hl/év termelésű) borászat által alkalmazható besűrítő jelenlegi költségei: beruházási költségek: 173 eFt/év, üzemeltetési költségek: 172 eFt/év. Ezzel a borsűrítmény átlagos, fajlagos sűrítési költsége: 34,5 Ft/L.

8. Nagyszámú méréssel megállapítottam, hogy a bor rezveratrol-tartalma nanoszűréssel maximum 87-92 %-ig tartható vissza. Ez azért nagyon előnyös, mert a borsűrítményben megemelkedik a rezveratrolok részaránya az egészségre negatív hatással bíró alkohollal szemben. A mért intervallumon belül a rezveratrolok visszatartását kevésbé befolyásolta a nyomás és hőmérséklet változtatása.

9. A bortípus teszteléseket olyan borokkal végeztem, melyeknek jelentősen eltér polifenoltartalmuk. Megállapítottam, hogy a magas cukormentes extraktartalmú száraz, fehér borok (pl.: száraz szamorodni) illetve a vörösborok alkalmasak leginkább borsűrítmény készítésére. A szamorodni fluxusa csökken a sűrítés alatt a legkevésbé a visszatartások relatíve magas értékei mellett (50-93%). A vörösbor visszatartásai a legjobbak (átlag 4-5%-kal magasabbak a fehér illetve a szamorodni boroktól), emellett a nagy transz-rezveratrol tartalmuk miatt alkalmasabbak az egészséget megőrző sűrítmény készítésére.

7. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Következtetések

Kutatásaim során komplex must és borsűrítési eljárásokat dolgoztam ki a bor-ágazati felesleg levezetésének kezelésére.

- 1) A mustok sűrítését megoldottam egy kétlépcsős vegyes technológiájú rendszer segítségével, mely során a készíthető must 32 ref%-ig sűríthető. Nagyobb nyomásokon számolva ez az érték 40%-ig növelhető.
- 2) A komplex sűrítési javaslatom szerint a gazdasági elvárásoknak megfelelően az első lépésben alkalmazott fordított ozmózis 24 ref%-ig alkalmazandó, a nanoszűrő végsűrítő előtt.
- 3) A fent említett membránsűrítési technológiához képest a legelterjedtebb klasszikus besűrítés 3-szor magasabb költségeket igényel.
- 4) Membrántesztelések eredményeként nanoszűrő technológia használatával készíthetők borsűrítmények.
- 5) A borsűrítmények készítésére leginkább alkalmas borok a nagy szárazanyag-tartalmú fehér borok és a száraz vörösborok.
- 6) Megállapítottam hogy a negatív hatásuk miatt kerülendő anyagok relatív mennyisége sikeresen csökkenthető a készített sűrítményben, ezek a kén, az alkohol, és az illósav tartalom.
- 7) A készített borsűrítményekben az egészségre pozitív hatással bíró polifenolok jellegzetes képviselője (cisz/transz-rezveratrol) földúsul, így a kapott sűrítmény minden bizonnyal egészségesebb összetevőjű, mint a kiindulási alapanyag.

Javaslatok

A fenti adatok alapján egy átlagos családi pincészetben is berendezhető egy olyan komplex membrántechnika, amely már alkalmas a sűrítmények termelésére is.

A hagyományos szűrési módok felcserélhetők a keresztáramú technológiára, ahogy ezt Ana Urkiaga és mtsai (2002) MANNINGER (1999) mellett számos kutatás is bizonyított. Egyéb más borászati kezelés esetén is lecserélhető a klasszikus eljárás mód. Egyes borászati lépésben pedig az eddig eredménytelen klasszikus eljárások helyett lehet alkalmazni a megoldást nyújtó membrán-eljárásokat. Az előbbi esetre példa a borkőstabilizálás, az utóbbira a saját kutatási eredményeim által is igazolt illósav csökkentés.

További feladatok

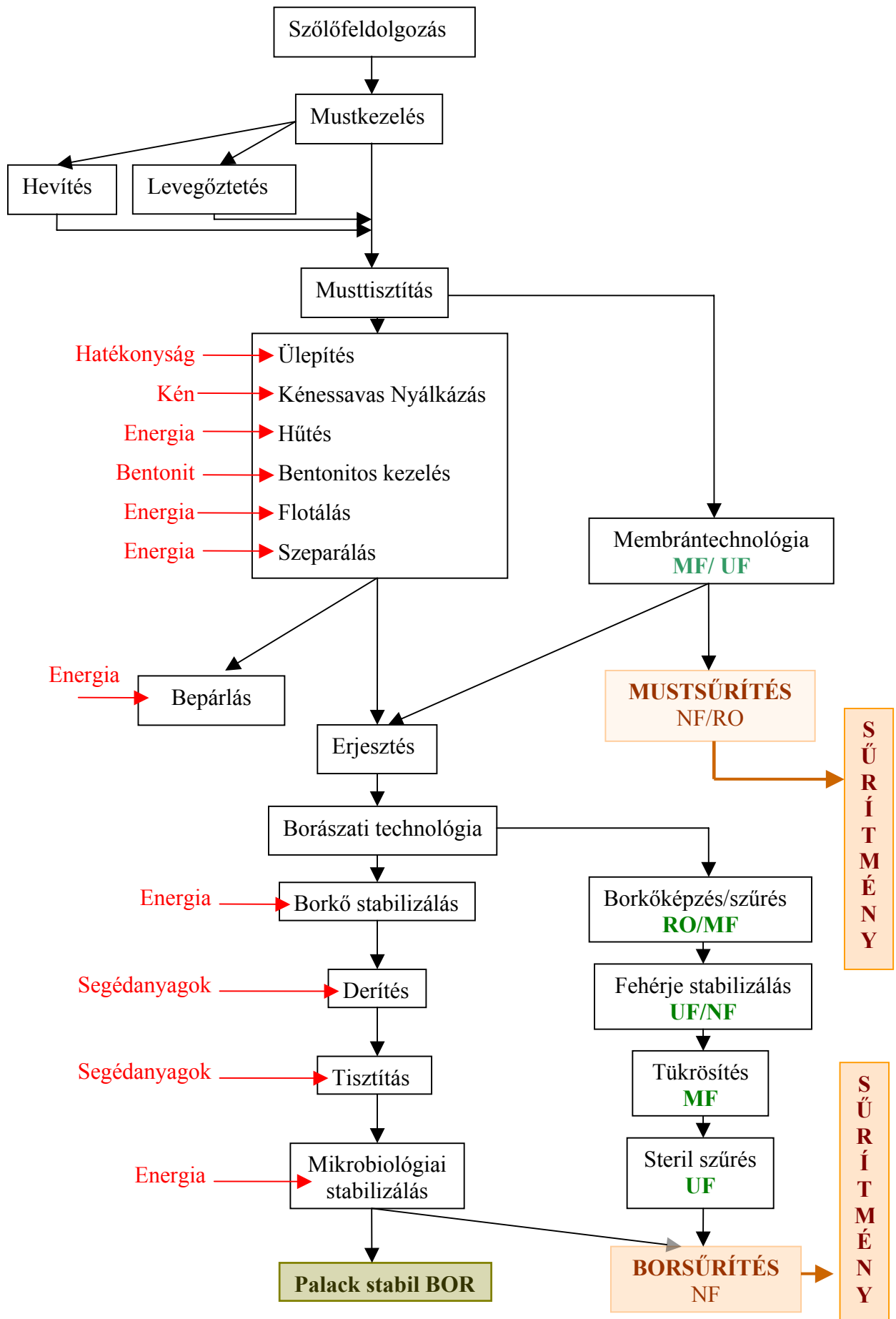
1. Továbbiakban hasznos lehet vizsgálni a kapott sűrítmények eltarthatóságát, mikrobiológiai és kémiai analitikai úton.
2. Továbbá érdemes vizsgálni az ebben a kutatásban csak mellékeredményként felbukkanó illósav csökkentés további membrántechnikai lehetőségeit

Membrántechnika használatának lehetőségei borászatban

Ahogy ez az 58. ábrán látható számos helyen használható a membrántechnika. Az általam kísérletezett folyamatok a felesleg levezetésére szolgál, új terméket előállítva, már mint **gyümölcsle illetve mikrobiológiailag módosított összetételű gyümölcsleként** megjelenítve.

Ezen felül a zöld színnel jelölt lépésekben az alkalmazó számolhat a membrántechnika azon előnyeivel, amiket az ábra is érzékeltet. Nincs szükség hozzáadott energiára vagy segédanyagra, ami gazdaságosabbá teszi alkalmazhatóságát. E mellett a környezetvédelmi szempontoknak is jobban megfelel, mivel a hozzáadott segédanyagok a klasszikus eljárásban veszélyes hulladékként szerepel a továbbiakban (nem engedhető csatornába illetve a kommunális hulladékfeldolgozás rendszerébe).

Másik hasznos előnye a kompaktivitás, azaz egy berendezéssel akár több funkció is ellátható. Amennyiben egy átlagos 500 ha-os területtel rendelkező termelőt veszünk figyelembe az általa termelt felesleg átlagos szinten számolva 1000 hl aminek besűrítésére elegendő egy 8 m² felületű berendezés.



58. ábra Borászatban használható komplex membrántechnika

8. ÖSSZEFOGLALÁS

A világméretű problémaként ismert túltermelés elérte a boripari ágazatot is. Európa hegemon szerepe nem kérdéses napjainkban sem, de az Újvilág fellendülését bémultan figyeli. A Közös Piac területén felgyülemlett felesleget pedig önkurtításokkal, önmegkötésekkel próbálja szabályozni. E problémák enyhítésére alkalmas az a megoldás, ha a megtermelt mennyiséget nem megsemmisítjük, hanem egy más piaci szegmensbe tereljük, ahol megvan rá a kereslet. Ezt a megoldást kínálja a membrántechnika.

Kutatásaim során gyümölcslé illetve mikrobiológiailag módosított gyümölcslé (bor) koncentrátumok elméleti és gyakorlati megvalósíthatóságát vizsgáltam.

Egy kétlépcsős mustsűrítő technológiát használtam. Ennek a rendszer első lépcsőjében alkalmazott fordított ozmózis segítségével 20-22 ref%-ig sűrítettem a mustot, melyet a nanoszűréssel 30-35 ref%-ig koncentráltam. Matematikai modellek felállítása után megállapítottam az optimális működtetési paramétereket. Ezután határoztam meg a két lépcső optimális kapcsolódási pontját dinamikus programozás segítségével, ami 24 ref% koncentrációra adódott. Az így kapott membrános sűrítő eljárást vettem össze a hagyományos mustsűrítési eljárással, melynek során bebizonyosodott, hogy a bepárlásos sűrítés 3-szor nagyobb költségeket igényel.

Munkám második szakaszában a kierjedt mustok, azaz a borok sűrítését vizsgáltam. A membrántesztelés a nanoszűrési eljárást találta legmegfelelőbbnek. Itt teljesült az a feltétel, hogy a nemkívánatos anyagok, mint az alkohol, a kénessav-tartalom, vagy az illósav tartalom aránya csökkenjen a folyamat során. Az egészségre pozitív hatással bíró anyagok, mint a rezveratrol viszont a magas visszatartásoknak köszönhetően földúsuljon a sűrítményben. A műveleti optimumot a fluxus és a szárazanyag-tartalom visszatartásának maximuma adta. Ebben a pontban elvégzett költségbecslés szerint egy liter sűrítmény előállítási költsége kb 34,5 Ft. A borsűrítményre elmondható tehát, hogy egy magas rezveratrol-tartalmú alkoholban szegény sűrítmény, melynek előállítási költsége alacsony.

A kisméretű borászati üzemeknek nagy lehetőség nyílik meg a membrántechnika alkalmazásával, melyek előnyükkel együtt láthatók a klasszikus módszerrel összehasonlító ábrán. Az Irodalmi Áttekintésben említett borászati ágazati reform engedélyezi e technológia alkalmazását nagyobb mértékben a jelenlegi helyzettől. A borászatok feladata eldönteni, hol a természetesség és az ipari termékek közt a határ. Véleményem szerint az a nemes ital, amely több évezreden át szolgálta táplálkozásunkat, egészségünket, kultúránkat, inkább a természetéről szóljon. A membrántechnológiai megoldásnak az ökopotenciál teljes

kihasználását kell szolgálnia és az így többlet egy gazdagabb, értékesebb végtermékben teljesüljön ki, de már teljesen elkülönülve a bor ágazattól.

CONCLUSION

In the last decades the New-world wine producers have developed extremely. Accordingly in the wine sector have been evolved a great overproduction by this time. This overproduction reached the European Union also. Several recourses were born as the answer of these problems. Because these solutions were grounded on restrictions, its always failed. There are two ways to make other productions. It is depend on the feedstock. It can be must and wine.

The first aim of this study is to investigate the concentration of must components by a two step membrane processes to produce a „long-life grape concentrate”, wich can used in the beverage industry.

- The data of the measurement and the calculation show that the first aim can be reached: The necessary value of the concentration, wich is 45 brix° can be approached, and the optimum “cut off point” of the two step is in the concentrate value 24 brix°.
- The damaging consequence of the temperature can be eliminated because the optimum point is 40°C.
- The cost estimate shows that the membrane technology is not such an expensive separation process comparing to the evaporation.

The second aim of this study is to investigate the reduction of alcohol and the partial removal of sulfur by nanofiltration to produce low alcohol content wine-concentrations, which has good organoleptic values. The flavonoid type components of the wine have a good influence on the human health, prevent cardiac and artery diseases. Beside the positive effects the alcohol and sulfur content of the wine is deterious to the human body. The removal of undesired components can be solved by membrane filtration.

- It can be said that the nanofiltration is capable to concentrate the wine, because the retentions of the several component were more than 80 %. The alcohol, the volatile acid and the free sulfur retentions were lower than the other components. Therefore the concentrations ratio of these components were smaller in the retentate.
- We compared filterability of different hungarian wines. We have found that the wine, wich have a great sugar free extract and lower sugar concentration can be conentrated much more easier. These wine had a good value of the retentions and fluxes.
- We appointed that the resveratrol retention of the selected nanofiltration membrane was ~ 92 %, and the operational parameters had no significant influence on retention in the investigated domain.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK ÉS ELŐADÁSOK.

Impakt faktoros cikkek

Kiss I., Vatai Gy., Bekassy-Molnar E. (2004): Must concentration using membrane technology. Desalination 162, p 295-300.

Bánvölgyi Sz., **Kiss I.**, Bekassy-Molnar E., Vatai Gy. (2006): Concentration of Red Wine by Nanofiltration. Desalination 198, p 8-15.

Magyar nyelvű cikkek

Kiss I., Békássyné Molnár E., Vatai Gy (2006): Nanoszűrő membránok alkalmazása borfelesleg alternatív felhasználására Borászati Füzetek 2006 XVI. Évf. V. szám tudományos melléklete

Kiss I., Békássyné Molnár E., Vatai Gy (2006): Nanoszűrési eljárás technikák összehasonlítása borsűrítés esetén Membrantechnika, 10(4) (2006) 58-68.

Könyvfejezet

Dr Bene Zs. szerk.(2005) Tokaj-hegyaljai borászok és tradíciók ISBN963 217 528 X

Kiss I. A borok királyának a királyok borának születése c. fejezet

Teljes anyagú kongresszusi előadások

Kiss I.; Bekassy-Molnar E.;Vatai Gy (2004): Concentration of white grape juice, CEFOOD Budapest, Konferencia kiadvány 356o. P-T-37. (teljes CD)

Kiss I.(2004): Borok alkoholtartalmának csökkentése membrántechnológia segítségével Szegedi VI. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia kiadványa (teljes CD)

Angol nyelvű kongresszusi anyagok összefoglalóval

Bánvölgyi Sz., **Kiss I.**, Vatai Gy., Bekassy-Molnar E. (2006) Nanofiltration for the concentration of valuable components in black currant juice Technology Transfer Day Miskolc Book of abstracts pp. 13.

Kozák Á., **Kiss I.**, Vatai Gy., Bekassy-Molnar E. (2006) Multi-Step membrane process for producing concentrated fruit juices Technology Transfer Day Miskolc Book of abstracts pp. 14.

Kiss I., Vatai Gy., Bekassy-Molnar E. (2002): Reduction of alcohols and volatile acids of wine by membrane technology.Poster. ICOM 2002 Int Congres, Poster No 2015, Supplementary book of abstracts p.439, Toulouse, France

Kiss I., Takacs L., Vatai Gy., Bekassy-Molnar E.(2002): Removal of alcohol from wine by using membrane separation processes. CHISA'2002 Int. Congr. of Chem. and Proc. Engng. Prague,

Czech Rep.,Poster 1076

Kiss I., Bekassy-Molnar E., Vatai Gy. (2003): Must concentration by membrane technology. PERMEA 2003 Int Congr., Tatranske Matliare, Slovakia

Vatai Gy., Bekassy-Molnar E., Takacs L., **Kiss I.**, Korany K. (2003): Application of membrane technology for separation of wine components. PERMEA 2003 Int Congr., Tatranske Matliare,Slovakia

Kiss I., Vatai Gy., Bekassy-Molnar E.(2004): Wine concentration by nanofiltration Euromembrane2004 szept.28-okt. 1. Hamburg, Absztrakt: S9-P-24

Magyar nyelvű kongresszusi anyagok összefoglalóval

Kiss I., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (1998): Mustok feljavítása és besűrítése membrántechnológiával. Műszaki Kémiai Napok'98, Veszprém

Mosonyi Sz., **Kiss I.**, Vatai Gy., Békássyné Molnár E. (2004): Vörösbor besűrítése nanoszűrővel. Műszaki Kémiai Napok'04, Konferenciakiadvány p. 132, Veszprém

Kiss I., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2004): Nanoszűrő membránok összehasonlítása borbesűrítés esetén. Műszaki Kémiai Napok'04, Konferenciakiadvány p. 170-172, Veszprém

FELHASZNÁLT IRODALOM

ALVAREZ V., ALVAREZ S., RIERA F.A. ALVAREZ R. (1997), Permeate flux prediction in apple juice concentration by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* 127 pp. 25-34.

ARRIAGADA-CARRAZANA J.P., SAEZ-NAVARRETE C., BORDEU E.(2005), Membrane filtration effects on aromatic and phenolic quality of Cabernet Sauvignon wines, *Journal of Food Engineering* 68 pp 363-368.

BEKASSY-MOLNAR E. (1999), Wine filtration by ceramic membranes. XVI. Annual Summer School of the European Membrane Society, p.1-32, Veszprem, Hungary

BEKASSY-MOLNAR E., MANNINGER K., KÁLLAY M.(1996), Effect of crossflow micro- and ultrafiltration on the quality of pretreated typical Hungarian wines. Poster X33, 7th World Filtration Congress, Budapest

BÉLAFINÉ B. K. (2002), *Membrános Műveletek Veszprémi egyetemi kiadó, Veszprém*

CHERYAN M. (1998), *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing Company Inc.*

CSÉKEI J. (1989), *Membránszűrés-szűrőmembránok, Borgazdaság* 37, 152-157 old.

De LORIMER A. A. (2000), *Alcohol, Wine, and Health, Americal Journal of Surgery* pp. 357-361 *Excerpta Medica Inc, California USA*

DEGLON, H. (1975), *Procede pour la separation des alcools et essences volatiles des autres produits dans les melanges obtenus par fermentations, Schweizer Patent* 564 603, 15.6

EPERJESI, I.-KÁLLAY, M.-MAGYAR, I. (1998); *Borászat, Mezőgazda Kiadó Budapest,.*

ERDŐSS T. (1986), *Borvizsgálati módszerek, Mezőgazdasági Kiadó*

FERENCZI S.,(1966), *A szőlő, a must és a bor kémiája Mezőgazdasági Kiadó, Budapest*

FERRARINI R., VERSARI A., GALASSI S. (2001), A preliminary comparison between nanofiltration membranes for grape juice treatment, *Journal of Food Engineering* 50 pp 113-116.

FONYÓ ZS., FÁBRY GY. (1998), *Vegyipari Művelettani alapismeretek Műszaki könyvkiadó Budapest*

FREMONT L. (1999) *Biological effects of resveratrol Laboratoire de Nutrition et Sécurité Alimentaire INRA-CRJ Cedex Fr*

GERGELY S., BÉKASSY-MOLNÁR E., VATAI GY. (2003), The use of multiobjective optimization to improve wine filtration, *Journal of Food Engineering* 58 pp 311-316.

GERGELY S., SZÁNTÓ CS., MANNINGER K., KÁLLAY M., BEKASSY-MOLNAR E., VATAI GY. (1997): *Modelling and optimization of wine membrane filtration on ceramic membranes, Balaton Symposium'97, Siofok, Hungary.*

GOMBKÖTŐ G., SAJGÓ M. (1985), Biokémia, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest

GROANBAEK M. (2003), Epidemiologic evidence for the cardioprotective effects associated with consumption of alcoholic beverages, STI Pathophysiology, 2003.10.004 pp 83-92, Elsevier Inc. Ireland

GYURA J., SERES Z., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2002): Separation of non-sucrose compounds from the syrup of sugarbeet processing by ultra- and nanofiltration using polymer membranes. ICOM'2002 Int Conf. Poster No 220, Toulouse, France

HENSCHKE, P.A. (1995); Microbiology group report, in: The 1995 Australian Wine Research Institute Annual Report, Glen Osmond: Australian Wine Research Institute, pp. 18–19.

HODÚR C., PAPP G. (1994), Ultraszűrés vizsgálata homoki borok esetében KÉE ÉFK Tudományos Közlemények pp:53-60

HODÚR C., PAPP G., SZABÓ G.(1996), Must besűrítésének vizsgálata, KÉE ÉFK Tudományos Közlemények pp:40-49

HODÚR,C.(1990),Membránszűrési műveletek felosztása, Élelmezési Ipar (7) pp:270-272

HONG-AI H., HONG-YING W., JIN-ZHANG G.(1999),Calculation of osmotic pressure difference across membranes in hyperfiltration, Desalination, 121, , pp. 131-137.

JIRARATANANON R., CHANACHAI A. (1996), A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice, Journal of Membrane Science 111 pp 39-48.

KÁDÁR GY. (1982), Borászat. Mezőgazdasági Könyvkiadó, Budapest

KÁLLAY M. NEDELKOVITS J. (1979), Hazai vörösborok- Kurucvér és Kármin- antocianin-vegyületeinek vizsgálata, Borgazdaság 3, 115

KÁLLAY M., TÖRÖK Z. (1998) Rezveratrol izomerek meghatározása, Magyar Szőlő- és Borgazdaság

KÁLLAY M., BÁRDI Gy. (1981):Az antocianin vegyületek viselkedése hőhatással szemben.Borgazdaság, 29. 4. 154-157.

KÁLLAY,M., TÖRÖK Z. (1998): Rezveratrol izomerek meghatározása Magyar Szőlő- és Borgazdaság, 8. 1. 15-19.

KÁLLAY,M., TÖRÖK Z(1999):Magyar fehérborok és tokaji borkülönlegességek antioxidáns hatásának vizsgálata Borászati Füzetek Kutatási melléklet, 11. 1. I-V.

KÁLLAY,M., TÖRÖK,Z. (1999):Bor és egészség. Magyar Szőlő- és Borgazdaság, 9. 2. 14-21.

- KÁLLAY M., TÖRÖK Z., KORÁNY K. (1999): Investigation of the Antioxidant Effect of Hungarian White Wines and Tokaj Wine Specialities. *International Journal of Horticultural Science*, 5: (3-4.) 21-26.
- KÁLLAY M., CSEKE G. (2002): Színanyagok és polifenolok hatása a borok antioxidáns tulajdonságára *Borászati Füzetek, Kutatási melléklet*, 12. 4. 8-12.
- KÁLLAY M., BENE ZS. (2003): Tokaji borkülönlegességek penicillintartalmának vizsgálata *Borászati Füzetek, Kutatási melléklet*, 13. 2. 18-20.
- KÁLLAY, M., SZENTELEKI, K. (2005): A mustjavítás, borédesítés feltételei és lehetőségei *Borászati Füzetek*, 15. 4. 34-35.
- KAUR G., ROBERTI M., RAUL F., PENDURTHI U. R (2006) Suppression of human monocyte tissue factor induction by red wine phenolics and synthetic derivatives of resveratrol; *Thrombosis research* 2006.01.020. USA
- KEMÉNY S., DEÁK A. (2000): Kísérletek tervezése és értékelése, Műszaki Könyvkiadó Budapest
- KIRÁLYNÉ V. ZS., KERÉNYI Z., TYIHÁK E. (1996), A rezveratrol mint egészségvédő fenoloid vegyület a magyar borokban, *Magyar Szőlő- és Borgazdaság*.
- KISS I. (1970), Keményítő szerepe a szőlő vegetatív szakaszát követően, Diplomamunka Kertészeti Egyetem Budapest.
- KISS I., TAKACS L., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2002): Removal of alcohol from wine by using membrane separation processes. CHISA'2002 Int. Congr. of Chem. and Proc. Engng., Poster 1076. Prague, Czech Rep
- KISS I., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2002): Reduction of alcohols and volatile acids of wine by membrane technology. Poster. ICOM 2002 Int Congres, Poster No 2015, Supplementary book of abstracts p.439, Toulouse, France
- KISS I., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2004): Must concentration by membrane technology. *Desalination* 2004 pp 156-160.
- KLATSKY A. L., ARMSTRONG A. M., FRIEDMAN G. D. (1997) Red Wine, White Wine, Liquor, Beer, and Risk for Coronary Artery Disease Hospitalization, *AmJournal of Cardiology* 80. pp 416-420. *Experta Medica Inc.*
- KOVÁCS ZS., DINYA Z. (2003) Examination of non-volatile organic compounds in red wines made in Eger, *Microchemical Journal* 67 pp. 57-62.
- LAKNER Z., DOLINA K., HORVÁTH L., BÉKÁSSYNÉ MOLNÁR E. (2003): A korszerű beruházás-gazdaságossági számítások alkalmazásának feltételei és lehetőségei a növényolaj-gazdaságban. *Olaj, szappan, kozmetika* 52, No3. p.77-84.

MANNINGER K., GERGELY S., BÉKASSY-MOLNÁR E., VATAI GY, KÁLLAY M. (1996) Improvement of the quality of typical Hungarian wines by membrane filtration in J. S. A. Edwards (Ed) Culinary Arts and Science pp 241-251.

MANNINGER K., GERGELY S., BÉKASSY-MOLNÁR E., VATAI GY, KÁLLAY M. (1998), Pretreatment effect of the quality of white and red wines using cross-flow ceramic membrane filtration, *Acta Alimentaria* 27(4) pp. 377-387.

MANNINGER K., SZÁNTÓ CS., VATAI GY., BÉKÁSSY-MOLNÁR E. (1997); Modelling of permeate flux of membrane filtration in the base of wine filtration measurements. *Horticultural Science* 29 (3-4), pp.83-86.

MCGREGOR W.C. (1986): *Membrane Separations in Biotechnology* New York, Basel

MERCZ Á. (1991), A CF szűrés, *Borászati Füzetek* 9., pp. 36-37

MIETTON-PEUCHOT M., MILISIC V., NOILET P. (2002) Grape must concentration by using reverse osmosis. Comparison with chaptalization, *Desalination* 148 pp 125-129.

MOHR C. M., LEEPER S. A., ENGELGAU E. D., CHARBONEAU B. L. (1989): *Membrane Applications and research in food processing* New Jersey USA: Noyes Data corporation

MONDOR M., GIRARD B., MORESOLI C. (2000), Modeling flux behaviour for membrane filtration of apple juice, *Food Research International* 33 pp 539-548.

MOON Y. J., WANG X., MORRIS M. E. (2005) Dietary flavonoids: Effects on xenobiotic and carcinogen metabolism *Toxicology in Vitro* USA.

MORA MOLINA J., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2002): Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-010 and 1060-SULZER membranes. *Desalination* 149, p.89-94.

MORA MOLINA J., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2002): Separation of dilute ethanol-water solution by pervaporation: effects of operation parameters (temperature and salt addition) on the flux and selectivity. V. Int. Congress on Food Sciences, CD-ROM, Szeged, Hungary.

MULDER M. (1997): *Basic Principles of Membrane Technology*. The Netherlands: Kluwer Academic Publisher

NETZEL M, STRASS G., KAUL C., BITSCH I., DIETRICH H., BITSCH R. (2002), In vivo antioxidative capacity of a composite berry juice, *Food Research International* 35 pp 213-216

PEPPER D., ORCHARD A.C.J., MERRY A.J. (1985), Concentration of tomato juice and other fruit juice by reverse osmosis, *Desalination* 53 pp 157-166.

PEREGRIN T. (2005), *Wine-A drink to your Health?* Journal of American Dietetic Association Chicago USA

PERRY J. H. (1968), *Vegyészmérnökök kézikönyve*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest

PICKERING, G. J. (2000); Low- and Reduced-alcohol Wine: A Review Journal of Wine Research, 11 (2), , pp. 129–144.

PORTER M. C. (1990): Handbook of Industrial membrane technology. New Jersey, USA: Noyes Publications

POZDEROVIC A., MOSLAVAC T., PICHLER A. (2006), Influence of processing parameters and membrane type on permeate flux during solution concentration of different alcohols, esters, and aldehydes by reverse osmosis, Journal of Food Engineering 2005.12.039.

PUROHIT V., KHALSA J., SERRANO J (2005), Mechanisms of alcohol-associated cancers. Introduction and summary of the symposium, Journal of Alcohol pp155-160 2005.05.001.

RAUTENBACH, R. (1997), Membranverfahren, Springer-Verlag Berlin Heidelberg,.

REKTOR A., PAP N., KÓKAI M., SZABÓ R., VATAI GY., BÉKÁSSY-MOLNÁR E. (2004) Application of membrane filtration methodes for must processing and preservation, Desalination 162 pp. 271-277.

REKTOR A., PAP N., KOKAI Z., SZABO R., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2003): Application of filtration methods for must processing and preservation. PERMEA 2003 Membrane Science and Technology Conf. Proceedings p.66,.Tatranske Matliare, Slovakia

SCHOBINGER, U., DURR, P. and WALDVOGEL, R. (1986) Die Entalkoholisierung von Wein und Fruchtweinen [eine neue Möglichkeit zur Herstellung von zuckerreduzierten Fruchtsaftgetranken], Schweizerische fuer Zeitschrift Obst- und Weinbau, 122, , pp. 98–110.

SCHOBINGER, U., DURR, . and WALDVOGEL, R. (1986) Die Entalkoholisierung von Wein und Fruchtweinen [eine neueMöglichkeit zur Herstellung von zuckerreduzierten Fruchtsaftgetranken], Schweizerische fuer Zeitschrift Obst- und Weinbau, 122, , pp. 98–110.

SOMLYAI I. (1998), Gyakorlati borászati kémia, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó

STASKO A., POLOVKA M., BREZOVA V., BISKUPIC S., MALIK F. (2005) Tokay Wines as scavengers of free radicals Food Chemistry

SUN A. Y., SIMONYI A., SUN G. Y. (2001) The „French paradox” and beyond: neuroprotective effects of polyphenols; Free Radical Biology and Medicine USA

SVÁB J. (1981) Biometriai módszerek a kutatásban, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest

SZANTO C., GERGELY S., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (1999): Wine production design by multiobjective optimisation. Euromembrane Int. Congr., Book of Abstracts, Vol.2, p.311-312. Leuven, Holland.

SZÖVÉNYI E., KÁLLAY M. (1991), A tangenciális szűrés borászati alkalmazásának hazai tapasztalatai, Magyar Szőlő- és Borgazdaság,.

TAKÁCS L.,VATAI GY., KORÁNY K. (2005), Production of alcohol free wine by pervaporation, Journal of Food Engineering, 2005.09.005.

TERRY. M. B., ZHANG. F. F., KABAT G., BRITTON J.A., TEITELBAUM S. L., NEUGUT A. I. GAMMON M. D. (2006), Lifetime Alcohol and Breast Cancer Risk Ann Epidemiology 16 pp. 230-240, Elsevier Inc New York

THUMM, H.J. (1975); Low alcohol wine, Australian Patent 66 366, 24.4

TÖRÖK S. (1995), Borászok Zsebkönyve, Mezőgazda Kiadó, Budapest

TUNG-WEN CH., HO-MING Y., CHII-TZONG G. (1998) Flux analysis by modified osmotic-pressure model for laminar ultrafiltration of macromolecular solutions, Separation and Purification Technology, 13, pp.1-8.

VATAI GY., ATRA R., BEKASSY- MOLNAR E. (1998): Pervaporation as a low energy Consumption Operation for Alcohol Deydration. Proceedins of International Symposium Energy and Food Industry, Budapest, 1998. September 15-16, p. 108-116

VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E., TAKACS L., KISS I., KORANY K. (2003): Application of membrane technology for separation of wine components. PERMEA 2003 Membrane Science and Technology Conf. Proceedings p.55, Tatranske Matliare, Slovakia

VATAI GY., BÉKÁSSY- MOLNÁR E. (1998): Gyümölcs-sűrítvény előállítása membrán ultraszűréssel. IX. Membrántechnikai Konferencia, Kiadvány 5. old, Tata.

VILLETZ, J.-C. (1986), Method for production of a low alcoholic wine and agent for performance of the method, European Patent EP 0 194 043 A1.

YOUN K., HONG J., BAE D., KIM. S., KIM S. D. (2004) Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter-aid pretreatment, Journal of Membrane Science 228 pp. 179-186

www.emasz.hu

www.hnt.hu

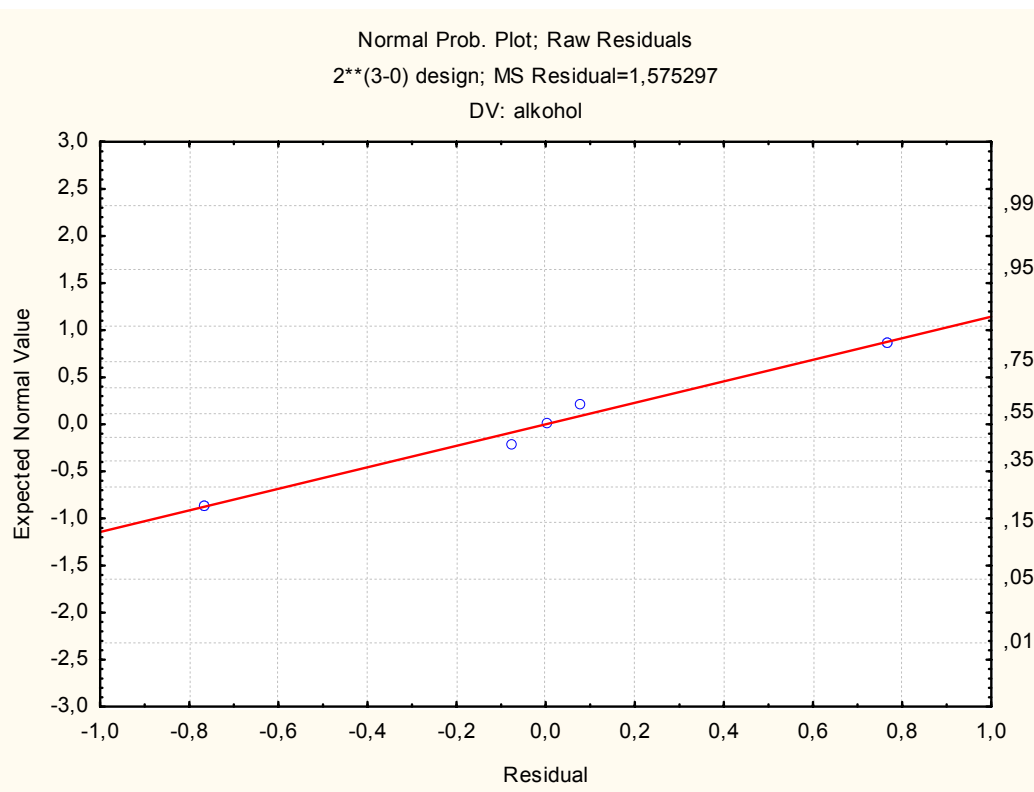
www.oiv.com

1.sz Melléklet

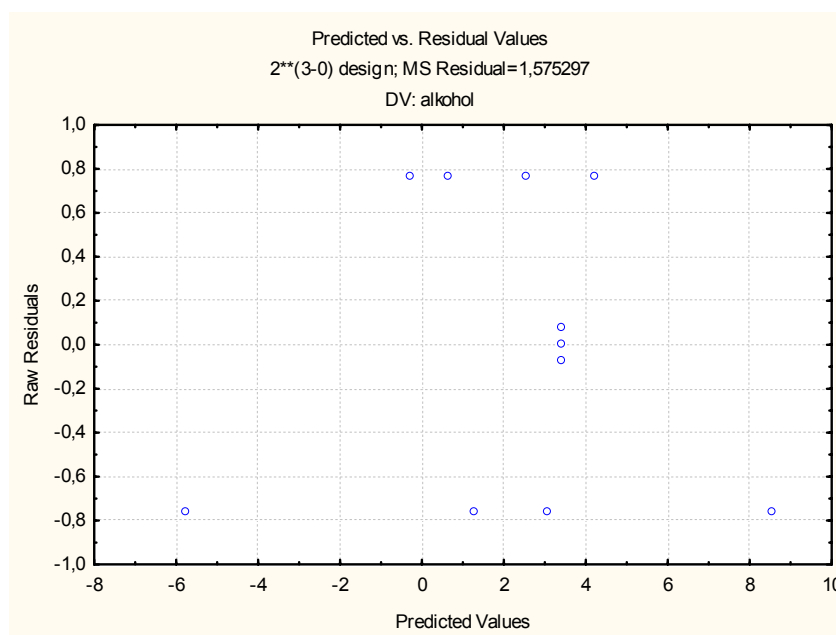
1 táblázat ANOVA táblázat alkoholtartalom visszatartására

Effect Estimates; Var.:alkohol; **R-sqr=,96276**; Adj: ,87586 (bor) 2**(3-0) design; MS Residual=1,575297
DV: alkohol

	Effect	Std.Err.	t(3)	p	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	1,79661	0,443748	4,04872	0,027134	0,38441	3,20881
Curvatr.	3,25730	1,699425	1,91671	0,151126	-2,15103	8,66563
(1)recirk	3,37322	0,887496	3,80083	0,031987	0,54881	6,19763
(2)nyomás	0,19815	0,887496	0,22327	0,837667	-2,62626	3,02256
(3)hőmérséklet	4,71043	0,887496	5,30755	0,013059	1,88602	7,53484
1 by 2	-1,52185	0,887496	-1,71477	0,184898	-4,34626	1,30256
1 by 3	-0,56957	0,887496	-0,64177	0,566689	-3,39398	2,25484
2 by 3	-4,68464	0,887496	-5,27850	0,013258	-7,50905	-1,86024



1. ábra Normalitás vizsgálat alkoholtartalom visszatartására számítva

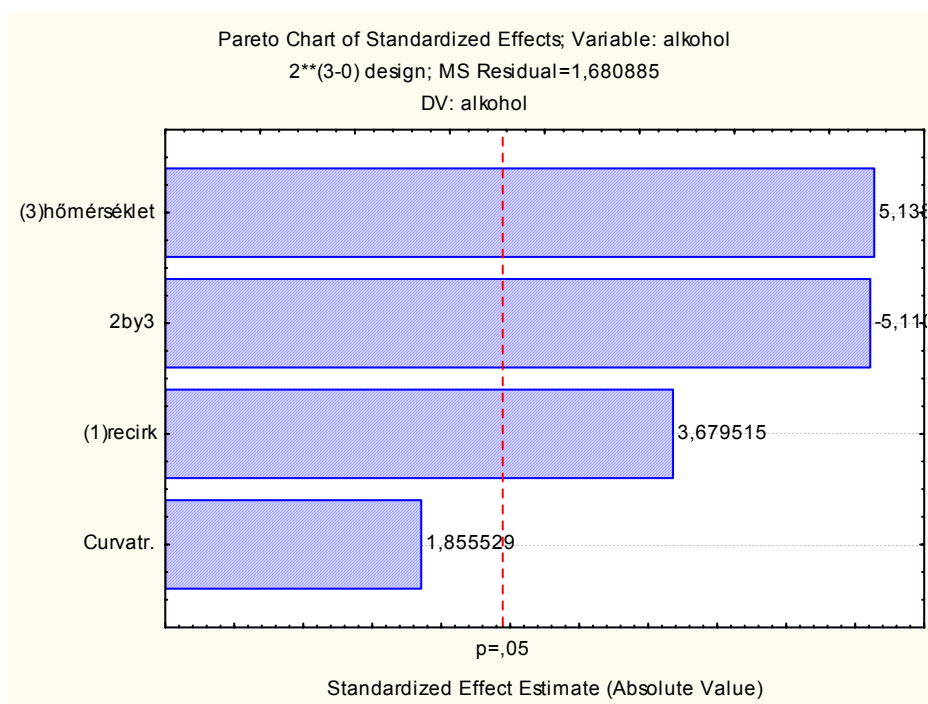


2. ábra Reziduumok eloszlása alkoholtartalom visszatartására számítva

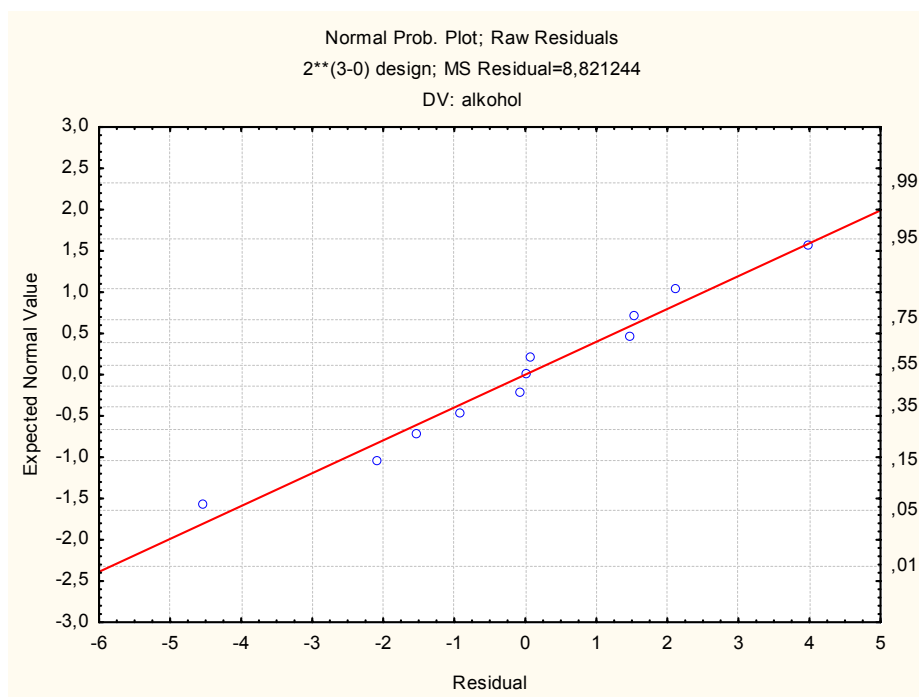
2. táblázat ANOVA II. alkoholtartalom visszatartására számítva

Effect Estimates; Var.:alkohol; R-sqr=.92052; Adj.:.86754 (bor) 2**(3-0) design;
MS Residual=1,680885 DV: alkohol

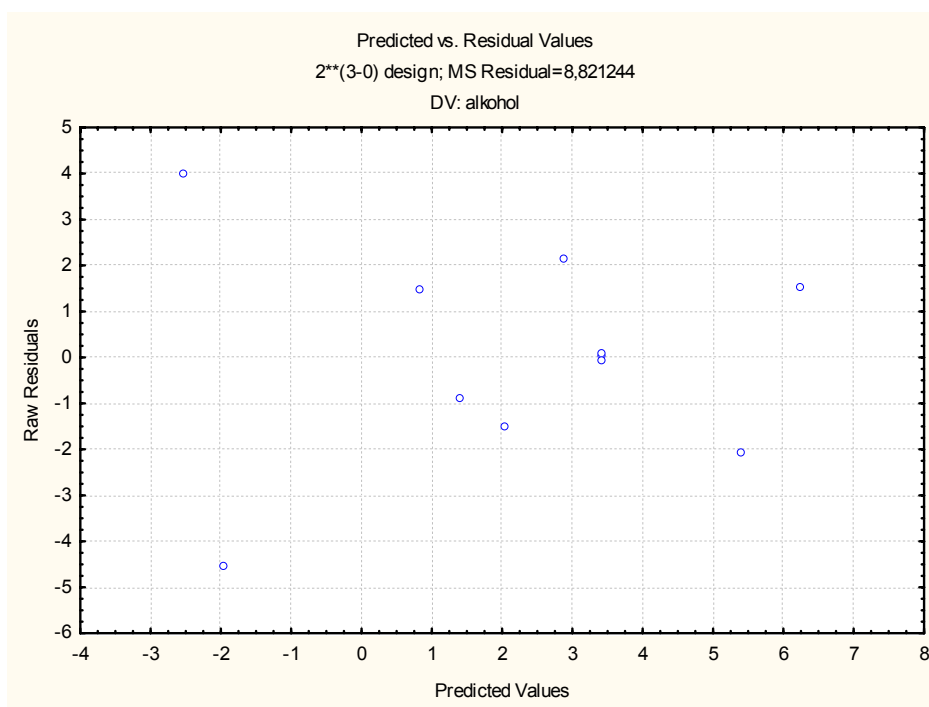
	Effect	Std.Err.	t(6)	p	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	1,79661	0,458378	3,91949	0,007807	0,67500	2,91822
Curvatr.	3,25730	1,755455	1,85553	0,112921	-1,03815	7,55274
(1)recirk	3,37322	0,916757	3,67951	0,010337	1,13000	5,61644
(3)hőmérséklet	4,71043	0,916757	5,13815	0,002140	2,46721	6,95365
2 by 3	-4,68464	0,916757	-5,11002	0,002200	-6,92787	-2,44142



3 ábra PARETO II. diagram alkoholtartalom visszatartására számítva



4. ábra Normalitás vizsgálat II. alkoholtartalom visszatartására számítva



5 ábra Reziduumok eloszlása alkoholtartalom visszatartására számítva II.

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Vatai Gyula témavezetőmnek, hogy dolgozatom elkészítésében oly áldozatkészen segített. Köszönöm, hogy bármely problémával fordulhattam hozzá és mindvégig segítségemre volt.

Köszönöm Békássyné Dr. Molnár Erikának, hogy magas szintű szakmai tanácsaival és ötleteivel mindvégig segítette kutatásaimat.

Szeretném megköszönni az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék dolgozóinak, PhD hallgatóinak, hogy gyakorlati segítségükkel és tanácsaikkal segítették a dolgozat megírását.

Köszönöm azon diplomázó hallgatók, Takács László, Kőszegi Nelli munkáját, akik hozzájárultak dolgozatom elkészítéséhez.

Dolgozatom nem jöhetett volna létre, ha nem támogat anyagilag a FITOMARK-94 KFT és az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék, a berendezések használatával és analitikák készítésével. Külön köszönöm Dr. Békássy Sándor Tanár Úrnak a HPLC analitika elkészítésében nyújtott segítségét.

Végül szeretném megköszönni családomnak a végtelen türelmet, barátaimnak, hogy végig biztattak és segítettek dolgozatom elkészítésében.