



Élelmiszertudományi Kar

**FEKETERIBISZKE-LÉ ÉS VÖRÖSBOR BESÚRÍTÉSE
INTEGRÁLT MEMBRÁN MŰVELETEK
ALKALMAZÁSÁVAL**

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

BÁNVÖLGYI SZILVIA

Budapest

2009

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Fodor Péter
Egyetemi tanár, DSc.
Budapesti Corvinus Egyetem

Témavezető: Békássyné Dr. Molnár Erika
Egyetemi tanár, DSc.
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék
Élelmiszertudományi Kar
Budapesti Corvinus Egyetem

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

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

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A munka előzményei, a kitűzött célok

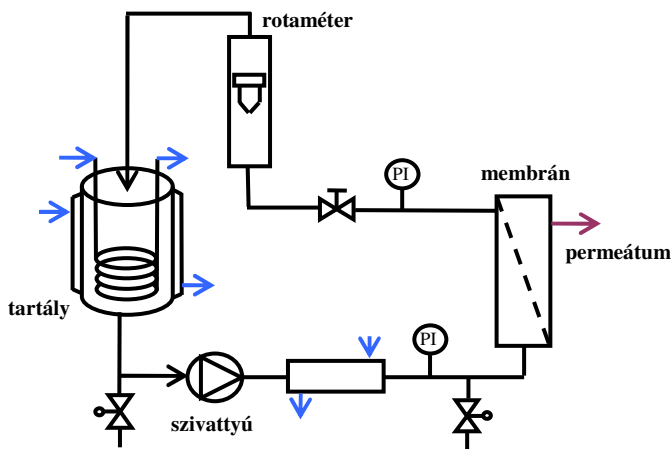
Az elmúlt években hazánkban is megfigyelhető a fogyasztói társadalom, valamint az élelmiszeripar egyre szélesebb körű szemléletváltása, amely a kiváló minőségű, természetes alapanyagokból készült és értékes komponensekben gazdag termékek fogyasztására és előállítására hívja fel a figyelmet. Új táplálkozási szokások alakulnak ki, melyek a szervezetünk egészségének megőrzését, és a táplálkozással összefüggő betegségek megelőzését szolgálják. Egyre inkább a magas beltartalmi értékekkel és antioxidáns hatással rendelkező zöldségek, gyümölcsök kerülnek a kutatások előterébe. Ezek alapján választottam vizsgálataim céljául a fekete ribizskét, és a sokak által kedvelt vörösbort.

Egyik célom a feketeribiszke-lé kíméletes, komplex membrántechnológiával történő besűrítésének elméleti és kísérleti vizsgálata. Az így előállított értékes anyagokban feldúsított, egészséges gyümölcsle-sűrítmény könnyen tárolható, visszahígítható, valamint többféle célra felhasználható. Munkám másik részében egy értékes anyagokban gazdag borsűrítmény nanoszűrővel történő előállítását tűztem ki célul. Munkám során vizsgáltam a membrántechnika segítségével készített sűrítmények elméleti és kísérleti megvalósíthatóságát, valamint a melléktermékként keletkező permeátum hasznosíthatóságát.

Anyagok és módszerek

A feketeribiszke-lé kétfajta fekete ribizskéből készült (Titania és Oteló) préseléssel és enzimkezeléssel (Pektopol PT400). Az így kapott gyümölcslevet mikro- (SCHUMASIV, 0,45 μm) és ultraszűrő (37.03 I8,

100 kDa) membránnal tükrösítettem. Ezután a tükrös levet nanoszűrő (R55A, $R_{NaCl}=70\%$ és XN45, $R_{NaCl}=80\%$) valamint fordított ozmózis (ACM2, $R_{NaCl}=97\%$) membránok segítségével sűrítettem be 25-30 °Brix szárazanyag-tartalomig. Az egyes műveleti fázisokban vizsgáltam a műveleti paraméterek hatását, mint transzmembrán nyomáskülönbség, hőmérséklet és recirkulációs térfogatáram. A mérőberendezések működési vázlatát mutatja az 1. ábra. Analitikai vizsgálatokat végeztem a minták elemzésére: meghatároztam a sűrítmények és permeátumok szárazanyag-, monomer antocianin-, összes fenol-, összes savtartalmát valamint antioxidáns kapacitását.



1. ábra: MÉRŐBERENDEZÉSEK FOLYAMATVÁZLATA

A laboratóriumi kísérletek után félüzemi kísérleteket is végeztem Tolcsván a Fitomark '94 Kft. üzemében. Az alkalmazott membrán megegyezett a laborban használt fordított ozmózis membránnal (ACM2, $R_{NaCl}=97\%$).

A vörösborral végzett besűritési kísérletekhez egy nanoszűrő (XN45, $R_{NaCl}=80\%$) membránt alkalmaztam, mely a víz mellett az alkoholt is átengedi. A besűritéseket a 2^p típusú kísérletterv szerint végeztem, két paraméter hatását vizsgálva: transzmembrán nyomáskülönbség és hőmérséklet. Analitikai vizsgálatokat végeztem a különböző sűrítményekre és permeátumokra: alkohol-, cukor-, összes sav-, kénessav-, extrakt-, illósav-, monomer antocianin-, rezveratrol-tartalmat határoztam meg. A melléktermék (permeátum) hasznosítása céljából lepárlási kísérleteket is végeztem a Sör és Szeszipari Tanszék kisüsti lepárló berendezésén.

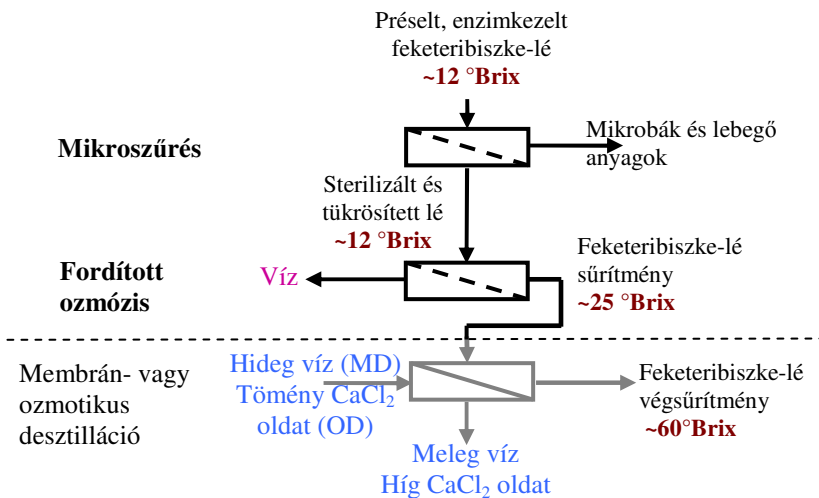
Mind feketeribiszke-lé és vörösbor esetén érzékszervi vizsgálatot végeztem (profilanalízis, MSZ ISO 11035:2001), hogy megállapítsam a termékek megfelelnek-e a piaci fogyasztók elvárásainak.

Új tudományos eredmények

I. Feketeribiszke-lével végzett kísérletek [1], [2], [4], [5], [6], [7], [9], [10]

1. A fekete ribiszke bogyója, és a belőle készült gyümölcslé sok értékes komponenst tartalmaz, melyeknek számos kedvező élettani hatásuk van. A hagyományos előállítás és besűrités károsítja a gyümölcslében lévő értékes anyagokat, ezekkel szemben a membrános besűrités kíméletes. A membránszűrés széles skáláját vizsgáltam, és megállapítottam, hogy a feketeribiszkelé-sűrítmény előállítására a mikroszűrés (MF) – fordított ozmózis (RO) komplex rendszer eredményesen alkalmazható, ugyanerre a célra az ultraszűrés (UF) – nanoszűrés (NF) alkalmazása nem célszerű. A 0,45 μm pórusméretű mikroszűrő membrán a 100 kDa-os ultraszűrő membránnal ellentétben átengedte az értékes anyagokat. A besűritésnél a

fordított ozmózis membránnal 20-30 %-kal nagyobb szárazanyag-tartalmat értem el, mint nanoszűrő membránnal, és a membrán visszatartása is 5-10 %-kal magasabb volt. Kísérleteim eredményei alapján egy kétlépcsős technológia (MF+RO) alapjait dolgoztam ki pektinbontott feketeribiszke-lé besűrítésére (2. ábra), amellyel 25-30 °Brix koncentrációjú sűrítmény állítható elő.



2. ábra: Feketeribiszke-lé sűrítmény gyártásának technológiája

A termék fogyasztható sűrítmenyként, és vízzel visszahígítva, édesítőszer adagolásával. A termék hűtve tárolható, ízes, illatos és töményen tartalmazza az antocianinokat, fenol-vegyületeket, antioxidáns kapacitása is kétszer nagyobb, mint az eredeti lének. (A sűrítmény továbbműritése kb. 60 °Brix töménységig membránesztilláció (MD) vagy ozmotikus desztilláció (OD) segítségével végezhető, ez utóbbi kísérletek nem képezik dolgozatom tárgyát).

2. Mikroszűrés segítségével távolítottam el a feketeribiszke-léből a lebegő anyagokat. A kísérletek során vizsgáltam a műveleti paraméterek hatását a feketeribiszke-lé elérhető szárazanyag-tartalmára és a permeátum fluxusára. Másfélszer nagyobb nyomás alkalmazása a szűrletfluxus 30-40 %-os növekedését és a szűrés idő 12-15 % mértékű csökkenését eredményezte. 200 L/h értékkel magasabb recirkulációs térfogatáram 1,3-szer, míg 5 °C-os hőmérséklet-növeléssel 2,6-szer nagyobb szűrletfluxust értem el.

3. Fordított ozmózis alkalmazásával a 12 °Brix szárazanyag-tartalmú, mikroszűréssel tükrösített feketeribiszke-levet 25-30 °Brix töménységűre sűrítettem be. Fordított ozmózisnál a nyomás 38,5 bar-ról 51 bar-ra történő emelése a szűrletfluxus értékeket 10-15 %-kal növelte. A hőmérséklet növelése nem befolyásolta a sűrítmény szárazanyag-tartalmát.

4. A két lépcsőre (mikroszűrés + fordított ozmózis) költségbecslést is készítettem egy évente 112 ezer liter gyümölcslevet feldolgozó üzemre (napi kapacitása 5000 liter), napi 8 órás műszakot tervezve. Megállapítottam, hogy a magas beruházási költségek (5130 eFt/év) ellenére a membránokkal végzett sűrítés gazdaságosan üzemeltethető (20300 eFt/év). Egy liter feketeribiszke-lé besűritési költsége 227 Ft/liter értékre adódott. A sűrítmenyből, a visszahígítás mértékétől függően, 2-3 liter értékes fekete ribiszke ital készíthető.

5. A matematikai modellezés során - kísérletekre alapozva – a következőket állapítottam meg feketeribiszke-lére:

- A feketeribiszke-lé mikroszűrésének modellezését az ellenállás-modell segítségével végeztem. Konstans membránellenállás mellett

($8,9 \cdot 10^{11}$ 1/m) a térfogatáram növelése (100 L/h-ról 500 L/h-ra) az eltömődés ellenállását 60 %-kal, a gélréteg ellenállását 40 %-kal csökkentette. A feketerybiszke-lé fordított ozmózzsal történt besűrítése során megállapítottam, hogy a membrán felületén keletkező gélréteg fejt ki a legnagyobb ellenállást a sűrítés alatt. 25 %-os nyomás növelés hatására nanoszűrés esetén az eltömődés ellenállása 12,5 %-kal, a gélréteg ellenállása 4 %-kal csökkenthető. Fordított ozmózis esetén a százalékos csökkenés nagyobb volt, az eltömődés ellenállása 64 %-kal, a gélréteg ellenállása 37,5 %-kal csökkent.

- Kísérletek alapján bizonyítottam, hogy a szakirodalomban található van't Hoff törvény alkalmazható feketerybiszke-lé ozmózisnyomásának számítására. Az ozmózisnyomás-modell illeszkedését vizsgáltam a besűrítési (fordított ozmózis és nanoszűrés) eredményeimre és meghatároztam a modellben szereplő B permeabilitási együttható feketerybiszke-lére vonatkozó értékeit. A fordított ozmózis kísérlet során a B permeabilitási együttható $0,7867 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$, nanoszűrés esetén $1,0301 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ értékre adódott.

II. Vörösborral végzett kísérletek [3], [8], [11]

6. A vörösbor számos olyan komponenst tartalmaz (pl.: antocianinok, rezveratrol), melyeknek kedvező élettani hatásuk van. Célom volt olyan borsűrítmény kéméletes előállítása, melyben feldúsúlnak az értékes komponensek. A műveletet egy 80 %-os sóvisszatartású nanoszűrő membrán segítségével végeztem, amely 72-96 %-ban visszatartotta az értékes anyagokat, emellett a vízzel együtt az alkoholt is átengedte. A nanoszűrő membrán szárazanyag és cukor visszatartása 80 % fölött volt

minden mérés esetén, míg az alkoholt egyáltalán nem, az illósavakat pedig csak kis mértékben (<18 %) tartotta vissza. A sűrítmény visszahígításával így csökkentett alkoholtartalmú (<4 %) ital állítható elő, melyben benne maradnak a szervezet számára kedvező hatású vegyületek, mint a rezveratrol és az antocianinok.

7. Meghatároztam a műveleti paraméterek (hőmérséklet és nyomás) hatását a vörösborsűrítés átlagos szűrletfluxusára és az egyes komponensek visszatartására. Megállapítottam, hogy mind a nyomásnak, mind a hőmérsékletnek szignifikáns hatása van az átlagos szűrletfluxus értékére. Az egyes termékekben (sűrítmény, permeátum) megmértem az antocianin és rezveratrol tartalmát. Az antocianin és transz-rezveratrol visszatartását a hőmérséklet növelése 20-30 %-kal csökkentette, míg a nyomás növelésével max. 8 %-os növekedést tapasztaltam.

8. Matematikai modellek segítségével irodalmi összefüggések állandóit számítottam ki vörösbor esetén, valamint új összefüggéseket állítottam fel:

- Meghatároztam a vörösborra vonatkozó, az ozmózisnyomás modellben szereplő permeabilitási együttható értékét, mely 20 °C-on 0,896 L/(m²hbar) és 40 °C-on 1,4335 L/(m²hbar) értékre adódott.
- A hőmérséklet 50 %-os növelése nem befolyásolta sem a gélréteg, sem az eltömődés ellenállását. A nyomás 50 %-os növelése az eltömődés ellenállását 15 %-kal csökkentette, a gélréteg ellenállását 40 %-kal növelte.
- A vörösbor nanoszűrésének modellezésére meghatároztam az ozmózisnyomás és a sűrítmény koncentráció kapcsolatát, a következő egyenletet nyertem: $\pi_R = 1,427 \cdot c_R^{1,074}$

ahol π_R (bar) és c_R ($^{\circ}$ Brix)

- Regressziós összefüggéseket írtam fel, vizsgáltam a hőmérséklet (T), a transzmembrán nyomáskülönbség (P) hatását a bor értékes anyagainak visszatartására:

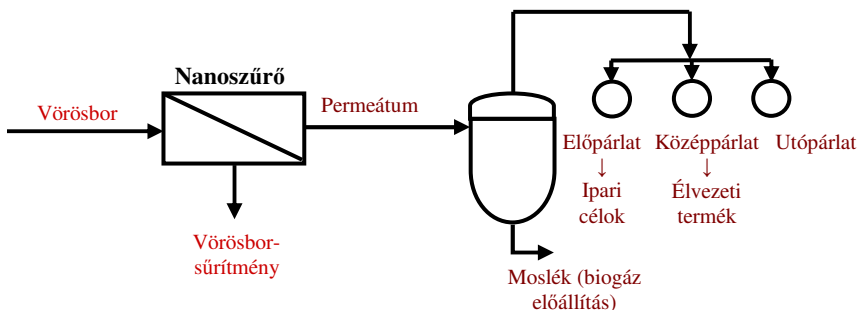
$$\text{Antocianin visszatartás (\%)} = 99,8350 - 0,0263 \cdot T + 0,0083 \cdot P$$

$$\text{Össz rezveratrol visszatartás (\%)} = 121,6195 - 2,0827T - 1,4983P + 0,0637T \cdot P$$

$$20 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 40 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ és } 10 \text{ bar} \leq P \leq 20 \text{ bar}$$

9. A vörösbor besűrítése során keletkező melléktermék hasznosítását lepárlással valósítottam meg (3. ábra). A víz mellett az alkohol is átjut a membrán pórusain, illetve az aromaanyagok egy kis része is átkerül a permeátumba, ennek lepárlásával a borpárlathoz hasonló terméket kaptam. Az érzékszervi bírálat szerint a bírálók összbenyomása megegyezett a két mintával (borpárlat és permeátumpárlat) kapcsolatban, a permeátum középpárlatát ugyanolyan ízesnek találták, mint a borpárlatot.

10. A vörösborfeldolgozás költségbecslésének eredményeként megállapítottam, hogy a magas beruházási költség (6218,7 eFt/év) mellett gazdaságosan üzemeltethető (13935 eFt/év) a berendezés. Egy liter vörösbor besűrítésének költsége 172 Ft, amiből 2,5 dl borsűrítmény állítható elő. Sem a szakirodalomban, sem a piacon nem talákoztam hasonló borsűrítménnyel, így nincs viszonyítási alap a költségek összehasonlítására. A termék rezveratrolban, antocianinban gazdag sűrítmény, melynek alkoholkoncentrációja megegyezik a boréval. Visszahígítás után egy csökkentett alkoholtartalmú, az eredeti borhoz hasonló kellemes italt kapunk, amit betegek, idősek és alkoholra érzékeny személyek is fogyaszthatnak.



3. ábra: Vörösbor sűrítmény gyártása és a termékek hasznosítása

Következtetések és javaslatok

Kutatásaim során komplex eljárás alapjait dolgoztam ki feketeribiszke-lé és vörösbor besűrítésére, és a keletkező melléktermékek hasznosítására.

Feketeribiszke-lé tükrösítésére kétféle módszert alkalmaztam: ultramajd mikroszűrést. Az analitikai vizsgálatok szerint az alkalmazott 100 kDa-os ultraszűrő membrán nagymértékben visszatartotta az értékes komponenseket, ezért nem alkalmas a feketeribiszke-lé előszűrésére. Ezzel szemben az alkalmazott 0,45 μm pórusméretű mikroszűrő membrán értékes anyag visszatartása 1 % alatt volt, mely megfelelő módszer a gyümölcsle előszűrésére. A mikroszűréssel történő tükrösítés mellékterméke, a szilárd lebegő feketeribiszke-részecskék lekvár, dzsem alapanyagát képezhetik. A besűrítés első lépéseként nanoszűrést és fordított ozmózist alkalmaztam. A nanoszűréssel ~20 °Brix szárazanyag tartalmat sikerült elérni, ám az értékes anyagokra nézve a visszatartások értéke kisebb volt, mint fordított ozmózis alkalmazásával. A nanoszűrés során keletkező permeátum halvány rózsaszín színe is arra endeggett következtetni, hogy a permeátumba átkerül

az értékes anyagok kis része, amelyet az analitikai vizsgálatok alátámasztottak. Fordított ozmózisnál a permeátum szintelen volt, a választott membrán értékes anyag visszatartása az esetek többségében 99 % fölött volt. Az elért szárazanyag tartalom 25 °Brix. Végsűrítéshez alkalmas módszer a membrán- vagy ozmotikus desztilláció, amivel 60 °Brix-nél magasabb szárazanyag-tartalom is elérhető.

A vörösbor sűrítéshez alkalmas módszer a nanoszűrés. Az értékes anyagok (antocianin, rezveratrol) feldúsúlnak a sűrítményben, míg a nemkívánatos összetevők (alkohol és illósav) relatív mennyisége csökkenthető. A borsűrítés mellékterméke, a sűrítés során keletkező permeátum lepárlással hasznosítható, a borpárlathoz hasonló karakterű párlat készíthető belőle.

További kísérletek szükségesek a feketeribiszke-lé végsűrítésére mind membrán-, mind ozmotikus desztillációval. Érdemes lenne költségbecslést készíteni a teljes folyamatra és összehasonlítani az iparban jelenleg alkalmazott módszerrel (bepárlás).

Továbbiakban hasznos lehet vizsgálni a kapott sűrítmények (fekete ribiszke és vörösbor) eltarthatóságát, mikrobiológiai és kémiai analitikai úton.

A tézisekhez kapcsolódó közleményeim

Impact faktoros cikkek

- [1] **Sz. Bánvölgyi**, Sz. Horváth, É. Stefanovits-Bányai, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2009): Integrated membrane process for blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice concentration, *Desalination* 241 281-287. p.
- [2] Á. Kozák, **Sz. Bánvölgyi**, I. Vincze, I. Kiss, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2008): Comparison of integrated large-scale and laboratory-scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate, *Chemical Engineering and Processing*, 47 1171-1177. p.
- [3] **Sz. Bánvölgyi**, I. Kiss, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2006): Concentration of red wine by nanofiltration, *Desalination* 198 8-15. p.
- [4] **Sz. Bánvölgyi**, Sz. Horváth, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2006): Concentration of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice with nanofiltration, *Desalination* 200 535-536. p.

Lektorált cikk

- [5] **Bánvölgyi Sz.**, Horváth Sz., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2006): Feketeribiszke-lé (*Ribes nigrum* L.) koncentrációja nanoszűrővel, *Olaj, szappan, kozmetika* LV. Évf. 2. szám, pp 61-64. ISSN 0472-8602

Teljes anyag nemzetközi konferencia-kiadványban

- [6] **Sz. Bánvölgyi**, Erika Békássy-Molnár, Gyula Vatai (2007): Combined Membrane Technology for Prefiltration and Preconcentration of Blackcurrant Juice. 5th International Congress on Food Technology. Proceedings addendum pp 674-680. 2007 Thessaloniki, Görögország
- [7] **Sz. Bánvölgyi**, Sz. Horváth, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2007): Processing of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice by ultrafiltration and reverse osmosis. PERMEA 2007, Konferencia-kiadvány (CD), Siófok, Magyarország
- [8] **Sz. Bánvölgyi**, E. Békássy-Molnár, G. Panyik, Gy. Vatai. (2005): Concentration of red wine with membrane technology, PERMEA 2005, (CDROM) Polanica Zdrój, Lengyelország

Teljes anyag hazai konferencia-kiadványban

- [9] Horváth Sz., Molnár Zs., **Bánvölgyi Sz.**, Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2008): Feketeribiszke-lé kéméletes koncentrációja membránműveletekkel, MTA-AMB 2008. évi XXXII. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozása, konferencia-kiadvány 119-123. o., ISBN 978-963-611-445-9
- [10] **Bánvölgyi Sz.**, Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2007): Feketeribiszke-lé előszűrése és elősűritése membrántechnikával, MTA-AMB 2007. évi XXXI. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozása, konferencia-kiadvány 51-55. o., ISBN 978-963-611-445-9

TDK dolgozat

- [11] Mosonyi Szilvia (2004): Vörösbor értékes komponenseinek kísérleti besűritése és modellezése, BKÁE

