



Tejsavó nano- és diaszűrésének vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Román András

Budapest

2010

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Fodor Péter,
egyetemi tanár, DSc
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM,
Élelmiszertudományi Kar, Alkalmazott Kémia Tanszék

Témavezető: Dr. Vatai Gyula
egyetemi tanár, DSc
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszeripari
Műveletek és Gépek Tanszék

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

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

BEVEZETÉS

A sajt-, túró- és kazeingyártás melléktermékeként keletkező tejsavó kezelésének szükségességét nagy mennyisége és magas szárazanyag-tartalma indokolja. 100 liter sajttejből 80-90 liter savó képződik, a Föld országainak éves savótermelését összesen 185-190 millió tonnára becsülik, és kb. évi 2 %-os növekedéssel lehet számolni. A tej szárazanyag-tartalmának hozzávetőlegesen 50 %-a fog megjelenni a savóban, a tej és a tejtermék típusától függően a savó szárazanyag-tartalma 5,4 % és 6,7 % közé tehető, fő oldott összetevője a laktóz.

Az egyik megoldás a savó kezelésére az lenne, ha az üzemek hasznosítás nélkül szabadulnának meg tőle. A nagy szervesanyag-tartalom lebontása viszont túlterheltté tenné a szennyvízkezelőket, a kezeletlen savó természeti környezetbe bocsátása pedig jelentős szennyezést eredményezne. Ezért a savó 35 000-50 000 mg O₂/Liter-t kitevő biokémiai oxigénigényét nagymértékben szükséges csökkenteni a kibocsátás előtt.

Az emberi fogyasztásból – néhány kivételtől eltekintve – sokáig száműzött savó újraértékelésének előbb a tartósítási eljárások fejlődése adott lendületet, majd a savó alkotórészeinek molekuláris szinten történő vizsgálatának lehetősége. A kutatók napjainkban egyre több publikációban igazolják a savóban természetes állapotukban megtalálható összetevők emberi szervezetre gyakorolt pozitív hatását.

Az egyre korszerűbb szétválasztási technikák, valamint a savó alkotórészeinek kémiai vagy biotechnológiai átalakítása révén a származékok olyan széles spektrumának előállítására nyílt lehetőség, melyek felhasználásával újabb és újabb nagy hozzáadott értékkel rendelkező termékeket hoznak forgalomba. A tejsavó hasznosíthatósága túlmutat az élelmiszeripar keretein, számos savószármazék ma már gyógyszerek és kozmetikai cikkek alapanyaga, de a savót vagy adott összetevőit felhasználják például etil-alkohol, biogáz, vagy polimerek előállításánál is.

A szétválasztási eljárások közé tartozó membrános műveletek a tejsavó frakcionálásra és az egyes frakciók koncentráálására alkalmasak. A szeparáció valamilyen hajtóerő hatására valósul meg, a szelektív membránon áthatolni képes részecskék alkotják a szűrletet (permeátumot), a visszatartottak pedig a sűrítményt (retentátumot). A membrános műveletek előnye, hogy a szétválasztás alacsony hőmérsékleten kivitelezhető, csökkentve így az üzemeltetési költséget és az anyagok hőkárosodásának veszélyét, adalékanyag nem szükséges a szeparációhoz, valamint könnyen kapcsolhatók más eljárásokhoz.

A nanoszűrő membránokon nyomáskülönbség hatására csak a víz molekulái és részben az egy vegyértékű ionok tudnak átjutni, ezért nanoszűréssel egy időben valósítható meg a nyers savó elősűrítése és ásványianyag-tartalmának (elsősorban NaCl-tartalmának) csökkentése. A savó részleges sótalánításával egyrészt javul a belőle készült termék érzékszervi megítélése és csecsemőtápszerek is készíthetők belőle, másrészt a nagy ásványianyag-tartalom a további technológiai lépések során is problémát okozna.

A diaszűrés elnevezés nem a nanoszűréstől eltérő membrántípust takar. Az eljárás azt jelenti, hogy a sűrítményhez ionmentes vizet adagolva a membrán által csak részben visszatartott ionok tetszőleges arányban eltávolíthatók, míg a többi összetevő feldúsul a sűrítményben, vagyis ezt a technikát a nanoszűréssel kombinálva javítható az ásványi anyagok eltávolításának hatásfoka.

A MEGOLDANDÓ FELADATOK ISMERTETÉSE

Munkám célja különböző nano- és diaszűrési eljárások vizsgálata volt, melyekkel egy berendezés alkalmazásával megvalósítható olyan savósűrítmény előállítása, ami koncentráltan tartalmazza a tejsavó értékes komponenseit, ugyanakkor szárazanyag-tartalmán belül az ásványi anyagok (főként a konyhasó) kisebb hányadot képviselnek, mint a kiindulási nyers savó szárazanyag-tartalmában. Kutatómunkám az alábbi részfeladatokra tagolható:

- Az üzemeltetési paraméterek (transzmembrán nyomáskülönbség, hőmérséklet, a retentátum recirkulációs térfogatárama) szűrletfluxusra gyakorolt hatásának vizsgálata.
- Édes és savanyú tejsavó diaszűrés nélküli besűrítése laboratóriumi nanoszűrő berendezésen. A permeátum fluxusának, valamint a besűrítés alatt vett minták alapján a savókomponensek koncentrációjának, visszatartásának és sóalanítási fokának nyomon követése mind a szűrletben, mind a sűrítményben a sűrítési arány függvényében. A szűrlet és a sűrítmény fajlagos vezetőképességének nyomon követése a sűrítési arány függvényében.
- Édes és savanyú tejsavó besűrítése nanoszűrés és szakaszos diaszűrés kombinálásával: koncentrálás adott sűrítési arányig nanoszűrő membránon keresztül, majd visszahígítás ionmentes vízzel a kiindulási térfogatra, az előző két lépés kétszeri megismétlése. A diaszűrés nélküli besűrítésnél említett, mért és számított paraméterek nyomon követése az elvett permeátum térfogatának függvényében.
- Édes és savanyú tejsavó besűrítése nanoszűrés és változó térfogatú diaszűrés kombinálásával: az elvett permeátum mennyiségénél kevesebb ionmentes víz adagolása a retentátumhoz, a kísérletek elvégzése $\alpha = 0,5$ és $\alpha = 0,75$ arányok mellett.
- A kétféle savó viselkedésének összehasonlítása, az általam kapott eredmények összevetése a szakirodalomban találhatókkal, és külön fejezetben a fenti eljárások összehasonlítása.
- 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség hatásának tanulmányozása édes tejsavó diaszűrés nélküli besűrítésére a korábbtól eltérő berendezésen és membránon.
- A soros ellenállás modell alkalmazhatóságának vizsgálata édes tejsavó besűrítés közbeni szűrletfluxusának leírására.

- A savanyú savó diaszűrési kísérleteinek koncentráció-alapú matematikai modellezése a válaszfelület (hatásfelület) módszerének segítségével.

ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A kísérletekhez használt savanyú túrósavót és édes sajtavót a Sole-Mizo Zrt. szegedi, illetve bácsbokodi üzeme biztosította. Kísérleteimet két laboratóriumi membránszűrő berendezésen végeztem, mindkettő a Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszékén található. A mérések során alkalmazott polimer nanoszűrő membránok legalább 95 %-ban tartották vissza a tejcukrot és a több vegyértékű ionokat.

Diaszűrés nélküli szakaszos nanoszűrésnél permeátum-visszatáplálás nem történt a táptartályba, a retentátum folyamatosan töményedett, majd adott sűrítési arány eléréskor leállítottam a mérést. Szakaszos diaszűrési alkalmazásokkor először besűrítettem kb. 10 liter kiindulási mennyiségű tejsavót úgy, hogy a táptartályban 3 liter retentátum maradjon. Ezután ionmentes víz adagolásával visszaállítottam a savó kezdeti térfogatát. A besűrítés és visszahígítás lépéseit még kétszer ismételt meg a mérés végéig. A változó térfogatú diaszűrést savanyú és édes tejsavóval is két különböző α arány (α a dialízishez használt oldószer térfogatáramának és permeátum térfogatáramának hányadosa) mellett végeztem. Az egyik esetben minden 1 liter elvett szűrlet helyére 0,75 liter ionmentes vizet öntöttem a táptartályba, a másik esetben pedig 0,5 litert.

A kísérleteim során vett sűrítmény- és szűrletminták fajlagos vezetőképességét egy 51975 típusszámú szondával ellátott session156 kézi vezetőképesség-mérő műszerrel mértem. A minták összes szárazanyag-, zsír-, összes fehérje, valódi fehérje- és tejcukortartalmának meghatározására a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Karának Élelmiszer-mérnöki Intézetében található Bentley 150 Infrared Milk Analyzer szolgált. A savóban megtalálható

makroelemek közül a nátrium (Na), a kálium (K), a kalcium (Ca), a magnézium (Mg) és a foszfor (P) koncentrációjának meghatározása a BCE Alkalmazott Kémia Tanszékén lévő, atomemissziós elven működő Thermo Jarrell Ash ICAP 61 típusú ICP-OES készülékkel történt. A kloridtartalmat egy potenciometriás elven működő OP-211 típusú laboratóriumi pX/mV mérőműszerrel mértem, melyhez egy OP-CI-0711P típusú kloridion-érzékeny elektród és egy NOP-0871P típusú Ag/AgCl vonatkoztatási elektród volt csatlakoztatva.

A membrán átteresztőképességét és szelektivitását jellemző szűrletfluxus, illetve visszatartás kiszámításán túl meghatároztam az egyes kísérletek során elért sótalanítási fokot is. A sótalanítási fok az ásványi anyagok eltávolításának hatékonyságát jellemző mutatószám, az adott komponens koncentrációjának változását fejezi ki az összes szárazanyag-tartalom változásához képest a besűrítés folyamán. Vizsgáltam a soros ellenállás modell alkalmazhatóságát diaszűrés nélküli besűrítés leírására. A sűrítmény ozmózisnyomását a van't Hoff törvény alapján számítottam ki, az összes mólkonzentrációt a tejcukor mólkonzentrációjával helyettesítettem. Szintén megvizsgáltam, hogy egy korábban modelloldatokra már eredményesen alkalmazott módszerrel előrejelezhető-e a tejsavó komponensek koncentrációja a művelet idejének függvényében. A módszer a táptartályban lévő elegy térfogatának és koncentrációjának változását az idő függvényében leíró differenciál egyenletek numerikus megoldásán alapszik. A megoldáshoz ismerni kell a szűrletfluxusnak és a vizsgált komponensek visszatartásainak koncentráció-függését, melyeket a válaszfelület (hatásfelület) módszerével határoztam meg.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

- 1) Kísérleteim során kimutattam, hogy ugyanolyan paraméterek mellett végzett besűrítések esetén a vizsgált elemeket a kloridion kivételével kevésbé tartotta vissza a membrán savanyú savó szűrésekor, ami az édes savóéhoz képest

hatékonyabb sótalanítást eredményezett. Diaszűrés nélküli besűrítés 2,6-es sűrítési arányánál savanyú savó esetén a kálium és a nátrium sótalanítási foka 44-46 % volt, míg édes savó esetén csupán 25-27 %; kloridra ugyanekkor 49 %-os, illetve 55 %-os értéket kaptam.

- 2) A vonatkozó szakirodalomban található adatokkal szemben bizonyítottam, hogy megfelelő membrán kiválasztásával szakaszos diaszűrést alkalmazva még a harmadik besűrítési lépéssel is növelni lehet az egy vegyértékű ionok sótalanítási fokát, miközben a tejcukor legalább akkora hányadot képvisel a végsűrítmény szárazanyag-tartalmán belül, mint a kiindulási savóéban. A harmadik besűrítés végére édes savó esetén káliumra és nátriumra 64-66 %-os, kloridra 93 %-os sótalanítási fokot értem el, savanyú savó esetén a három elem sótalanítási foka 84 % és 86 % közé esett.
- 3) Méréseimmel igazoltam, hogy a korábban a tejsavó ásványianyag-tartalmának csökkentésére nem alkalmazott változó térfogatú diaszűrés teljes mértékben megfelel erre a célra. A diaszűréshez használt ionmentes víz és a permeátum térfogatáramának arányát emelve fokozható a sótalanítás mértéke. Édes savó esetén 2,6-es sűrítési arányt alapul véve a kálium és a nátrium sótalanítási fokát 2,1-2,2-szeresére ($\alpha = 0,5$), illetve háromszorosára ($\alpha = 0,75$) növeltem a diaszűrés nélküli besűrítés értékeihez képest. Savanyú savó esetén 2,05-os sűrítési arányánál 1,7-1,8-szeres, illetve 2,4-szeres növekedést értem el. Az eljárás előnye a szakaszos diaszűréshez képest a kisebb tejcukor-veszteség, mivel itt fokozatosan történik a retentátum töményedése.
- 4) Kimutattam, hogy tejsavó nanoszűrésekor a sűrítmény állandó recirkulációs térfogatárama mellett a művelet hajóerejének folyamatos növelése ellenére a szűrletteljesítmény csak egy adott határig fokozható. A jelenség a membrán egyre jelentősebb eltömődésével magyarázható. Édes tejsavó 40 bar-on

történő besűrítése során a 20 bar-os besűrítés során tapasztalnál nagyobb fluxusértékeket mértem, azonban az eltömődés okozta ellenállás-növekedés miatt a 60 bar-os kísérlet fluxusgörbéje gyakorlatilag egybeesett a 40 bar-os kísérlet során kapottal.

- 5) A soros ellenállás modell alkalmazásakor bizonyítottam, hogy a modellben a retentátum ozmózisnyomása kiváltható a tejcukor ozmózisnyomásával. A modell segítségével meghatároztam édes savó esetére a koncentráció polarizációs index átlagos értékét, mely alapján elmondható, hogy a tejcukor koncentrációja átlagosan 1,66-szor volt nagyobb a membrán felületén kialakuló polarizációs határrétegben a besűrítés folyamán, mint a retentátum főtömegében. A membrán ellenállása kevesebb mint a felét tette ki az átlagos összellenállásnak a művelet során.
- 6) A Kovács és munkatársai által kidolgozott matematikai modell segítségével a savanyú savó példáján keresztül igazoltam, hogy egyetlen alapkísérlet segítségével előrejelezhető a savó alkotórészeinek koncentráció-változása a művelet idejének függvényében az alapkísérlet típusától eltérő eljárásoknál is. A szűrletfluxus és a visszatartások koncentráció-függésének meghatározásakor a válaszfelület (hatásfelület) módszeréhez a sűrítmény összetételének pontos ismerete helyett elegendő tudni a sűrítmény laktózkoncentrációját és fajlagos vezetőképességét.

KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

- A 96 %-os szacharóz-visszatartású XN45 típusú (TriSep) nanoszűrő membrán és a FILMTEC NF270 típusú (Dow) nanoszűrő membrán egyaránt alkalmas az édes és a savanyú tejsavó egyidejű besűrítésére és

ásványianyag-tartalmának csökkentésére a tejcukor minimális vesztesége mellett.

- 20 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett nem javaslom a kétféle savó hármás sűrítési arányt meghaladó besűrítését, mert ekkor a savóösszetevők visszatartásának nagymértékű csökkenése miatt ugrásszerűen megnő a permeátum szárazanyag-tartalma, vagyis jelentőssé válik a laktóz vesztesége.
- Az előző pontban ajánlott sűrítési arány értéke kitolható, ha 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbséget alkalmazunk, azonban a nyomás emelése ellenére a membrán eltömődése miatt a szűrletfluxus nem növelhető minden határon túl, valamint a nyomás emelése az elemek visszatartásának növekedését vonja maga után, ami kedvezőtlen a sótalánítás szempontjából. Eredményeim alapján nem javaslom a tejsavó 60 bar-on történő besűrítését, a 60 bar-nál kisebb, optimális transzmembrán nyomáskülönbség kiválasztásánál figyelembe kell venni az ásványi anyagok és a tejcukor visszatartását, a szűrletfluxust és az üzemeltetési költségeket is.
- A többlépcsős szakaszos diaszűrést vagy a változó térfogatú diaszűrést a nanoszűrési besűrítéssel kombinálva jelentősen javítható az egy vegyértékű ionok, így a NaCl sótalánítási foka, míg a több vegyértékű ionok döntő mennyisége a sűrítményben marad, továbbá a tejcukor legalább akkora hányadot fog képviselni a végsűrítmény szárazanyag-tartalmán belül, mint a nyers savó szárazanyag-tartalmában. A tejsavó sótalánítására korábban nem alkalmazott változó térfogatú diaszűrés semmilyen paramétert tekintve nem marad el a szakaszos eljárás hatékonyságától, sőt, annál kíméletesebb, mert fokozatosan történik a retentátum töményítése.
- A vizsgált diaszűrési műveletek és a nanoszűrés kombinációja alternatívája lehet a hagyományos feldolgozási technológiáknak, hiszen

egy berendezésben kivitelezhető a tejsavó egyidejű koncentrációja és részleges sótalanítása, valamint az elektrodialízissel és ioncserével szemben hatékonyan megvalósítható az egy és a több vegyértékű ionok szeparálása. A 18-20 % szárazanyag-tartalmú savósúrtmény közvetlenül, vagy a tejcukor enzimes hidrolízisét követően felhasználható savóalapú italok gyártáshoz, vagy további töményítés után porításra is kerülhet.

- A diaszűrés permeátuma öblítővízként, CIP-vízként, vagy pl. ultraszűrés dializáló vizeként is hasznosítható, utókezelést követően pedig a csatornába engedhető.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT IMPAKT FAKTOROS FOLYÓIRATCIKKEK

- **A. Román**, J. Wang, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2009) Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration. *Desalination*, 241: 288-295 (ISSN: 0011-9164)
- **A. Román**, J. Wang, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2010) Experimental investigation of the sweet whey concentration by nanofiltration. *Food and Bioprocess Technology*, közlésre elfogadva, DOI 10.1007/s11947-009-0192-0 (ISSN: 1935-5149)
- **A. Román**, S. Popović, Gy. Vatai, M. Djurić, M. N. Tekić. (2010) Process duration and water consumption in a variable volume diafiltration for partial demineralization and concentration of acid whey. *Separation Science and Technology*, 45: 1347-1353 (ISSN: 0149-6395)
- **A. Román**, Gy. Vatai, A. Ittész, Z. Kovács, P. Czermak (2010) Modeling of diafiltration processes for demineralization of acid whey: an empirical approach. *Journal of Food Process Engineering* (közlésre elfogadva)