

BOGYÓS GYÜMÖLCSLEVEK KÍMÉLETES SŰRÍTÉSÉNEK VIZSGÁLATA

Doktori (PhD) értekezés

Készítette: Kozák Áron

Témavezető: Dr. Vatai Gyula

Budapest

2011

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, Élelmiszertudományi Kar, Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

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, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2011. június 7-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Biacs Péter Ákos, DSc

Tagjai

Fekete András, DSc

Hegyesné Vecseri Beáta, PhD

Simándi Béla, DSc

Hodúr Cecília, PhD

Opponensek

Stégerné Máté Mónika, PhD

Bélafiné Bakó Katalin, DSc

Titkár

Hegyesné Vecseri Beáta, PhD

Tartalomjegyzék

Jelmagyarázat

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. A bogyós gyümölcsök.....	3
2.1.1. A bogyós gyümölcsök szerepe az egészséges táplálkozásban.....	3
2.1.2. A vizsgált bogyós gyümölcsök tulajdonságai és kémiai összetétele	5
2.2. A tradicionális gyümöcslégyártás alapjai	12
2.3. Alternatív besűrítési megoldások a gyümöcslégyártásban	13
2.4. Membrános műveletek.....	16
2.4.1. Membrán desztilláció (MD).....	16
2.4.2. Ozmotikus desztilláció (OD)	31
3. Célkitűzések	43
4. Anyagok és módszerek	45
4.1. Laboratóriumi méretű modellkísérletek.....	45
4.1.1. Modellkísérleteknél felhasznált anyagok.....	45
4.1.2. A laborméretű berendezés jellemzői.....	45
4.1.3. Az alkalmazott membrán jellemzői	47
4.1.4. A laborméretű kísérletterv és annak kiértékelésének leírása	47
4.2. Gyümölcslevek besűrítési kísérletei.....	49
4.2.1. Laboratóriumi mérések	49
4.2.2. Félüzemi mérések	50
4.3. Mosási és tisztítási műveletek.....	52
4.4. Analitikai vizsgálatok	53
5. Eredmények	57
5.1. Modelloldatos kísérletek eredményei	57
5.1.1. Vízfolyás kísérletek	57
5.1.2. Műveleti paraméterek hatása az MD permeátum fluxusára.....	58
5.1.3. Műveleti paraméterek hatása az OD permeátum fluxusára	64
5.1.4. Kísérletterv eredményeinek statisztikai kiértékelése	68
5.1.5. Besűrítési kísérletek	75
5.2. Gyümöcslé besűrítések eredményei.....	76

5.2.1. Labor méretű besűrítések eredményei	76
5.2.2. Félüzemi méretű besűrítések eredményei	82
5.2.3. Analitikai vizsgálatok eredményei.....	85
5.2.4. Az érzékszervi profil analízis eredményei	90
5.3. A gyümölcsle sűrítés matematikai modellezése	91
5.3.1. Permeátum fluxus modellezése.....	91
5.3.2. Az időállandók modellezése	94
5.3.3. A gyümölcsle koncentrációk változásának modellezése a besűrítés során.....	95
5.4. Költségbecslés és gazdaságossági elemzés.....	98
5.4.1. Költségek MD alkalmazása esetén	99
5.4.2. Költségek OD alkalmazása esetén	104
5.5. Új tudományos eredmények.....	109
6. Következtetések és javaslatok.....	113
6.1. Következtetések	113
6.2. Javaslatok	113
7. Összefoglalás	115
Conclusions.....	116
Publikációs jegyzék	
Mellékletek	

Jelmagyarázat

a	Vízaktivitás	[-]
$a'; a''$	Konstans	[-]
$A_{\text{bepárló}}$	Szükséges bepárló felület	[m ²]
$A_{\text{hőcserélő}}$	Szükséges hőcserélő felület	[m ²]
a_m	Membránfelületi vízaktivitás	[-]
$A_{\text{membrán}}$	Membrán felület	[m ²]
$b; b''; B$	Konstans	[-]
BK	Beruházási költség	[Ft/év, Ft/m ³]
c	Konstans	[-]
C_0	Kezdeti koncentráció	[°Brix]
C_B	Betáp kezdeti koncentráció	[°Brix]
C_i	Illékony komponens koncentráció	[kg/kg, °Brix]
c_p	Fajhő	[kJ/(kg°C)]
CPC	Koncentráció polarizációs együttható	[-]
C_S	Sűrítmény koncentráció	[°Brix]
d	Egyenértékű átmérő	[m]
D	Membrándesztillációs együttható	[-]
D_W	Víz diffúziós tényezője	[m ² /s]
e	Konstans	[-]
J_0	Kezdeti fluxus	[kg/(m ² h)]
J_{labor}	Labor fluxus	[m ³ /(m ² h)]
J_{SS}	Állandósult (Steady State) fluxus	[kg/(m ² h)]
$J_{\text{üzemi}}$	Üzemi fluxus	[m ³ /(m ² h)]
J_W	A membránon átment vízfluxus	[kg/(m ² h)]
k	Anyagátadási együttható	[m/s]
K	Teljes anyagátadási együttható	[m/s]
k_{mp}	A membrán anyagátadási együtthatója	[m/s]
$m; n$	Konstans	[-]
N	Az illékony komponens mólárama	[kmol/h]
Nu	Nusselt-szám	[-]
ÖK	Összköltség	[Ft/év, Ft/m ³]
P_i	Gőznyomás	[Pa]
P_i^*	A tiszta víz gőznyomása	[Pa]

Pr	Prandtl-szám	[-]
q	Hőáram	[W]
Q	Hőmennyiség	[J]
q _h	Hatékony/látens hőáram	[W]
Q _{rec}	Recirkulációs térfogatáram	[L/h]
Re	Reynolds-szám	[-]
r _{víz}	Víz párolgáshője	[kJ/kg]
Sc	Schmidt-szám	[-]
Sh	Sherwood-szám	[-]
t	Idő	[h]
T _B	Betáp főtömeg hőmérséklete	[°C]
T _{B_m}	Betáp oldali membránfelület hőmérséklete	[°C]
T _i	Időálló	[h]
T _P	Permeátum főtömeg hőmérséklete	[°C]
T _{P_m}	Permeátum oldali membránfelület hőmérséklete	[°C]
TPC; Θ	Hőmérséklet polarizációs együttható	[-]
U	Hőátbocsátási együttható	[W/(m ² K)]
ÜK	Üzemeltetési költség	[Ft/év, Ft/m ³]
v	Áramlási sebesség	[m/s]
W _{víz}	Eltávolítandó víz (permeátum) térfogatárama	[m ³ /nap]
w _{víz}	Eltávolítandó víz (permeátum) tömegárama	[kg/nap]
α	Hőátadási tényező	[W/(m ² K)]
α _B	A betáp oldali határréteg hőátadási tényezője	[W/(m ² K)]
α _P	A permeátum oldali határréteg hőátadási tényezője	[W/(m ² K)]
ΔH _v	Az illékony komponens párolgáshője	[kJ/kg]
δ _m	Membrán vastagság	[m]
ΔT	Hőmérséklet különbség	[°C]
ΔT _{log}	Logaritmikus hőmérséklet különbség	[°C]
ε	Porozitás	[m ³ /m ³]
η	Dinamikai viszkozitás	[Pas]
η ^f	Dinamikai viszkozitás a főtömegben	[Pas]
η ^m	Dinamikai viszkozitás a határrétegben	[Pas]
λ	Hővezetési tényező	[W/(mK)]
ρ	Sűrűség	[kg/m ³]

1. Bevezetés

A 19. század második felétől kezdődően az emberiség táplálkozási szokásai jelentős változásokon mentek keresztül. Az egyhangú, főként gabona és hús alapú étrendben megjelentek a vitaminokban és ásványi anyagokban gazdag gyümölcsök és zöldségek legkülönbözőbb képviselői. Felismerve a fogyasztással járó élettani előnyöket az igény és a kereslet egyre magasabb lett irántuk. A kereslet nem csak a mennyiség, de az új, mindaddig csak főként vidéken ismert és fogyasztott fajták iránt is növekedett. Ennek köszönhetően az elmúlt 30 évben egyre gyorsuló ütemben törtek előre a különféle bogyós gyümölcsök, magas vitamin- és antioxidáns tartalmuknak köszönhetően, amelyek kutatásokkal alátámasztva jótékony hatással vannak a szív- és érrendszeri megbetegedésekre, valamint a daganatos elváltozásokra.

A gyümölcsfogyasztás egy fontos és nem elhanyagolható aspektusa az érés szezonálitása, amely megnehezíti az egész éves folyamatos ellátottságot. Ennek kiküszöbölésére különféle tartósítási eljárásokat kezdtek kidolgozni. Már a 20. század elején felismerték, hogy a magas 85-90% víztartalmú gyümölcsök eltarthatóságát a víztartalom egy részének eltávolításával megnövelhetik. A gyümölcslé víztartalom egy részének eltávolításával nem csupán az eltarthatóságukat lehet növelni, de jóval kisebb térfogatuknak köszönhetően egyszerűbb a szállításuk és a raktározásuk is. Jó minőségű sűrítmények hozzáadásával akár alacsonyabb minőségű levek is feljavíthatóak, így növelve azok tápértékét. Ma a legszélesebb körben alkalmazott gyümölcslé tartósítási eljárás a többlépcsős bepárlás. A művelettel előállított koncentrátumok hűtés nélkül is hosszú ideig eltarthatók.

Mondhatnánk, hogy ezzel megoldották a tartósítás problémáját, de előfordul, hogy az így kapott koncentrátumokból visszahígított gyümölcslé készítmények minősége nem megfelelő, köszönhető ez a besűrítési technológia során elszenvedett termikus sérüléseknek (ALVAREZ et al. 2000). A piac egyre nagyobb telítettsége és a fogyasztói igények növekedése megköveteli a kíméletes úton előállított, ezáltal magasabb eredeti értékes anyag tartalmú készítmények előállítását. A nyers gyümölcsök élvezeti értékének és kedvező élettani tulajdonságainak megőrzésére ma a legmegfelelőbb eljárásnak a különféle membrántechnológiai műveletek mutatkoznak. A hagyományos membránszűrési műveletek már régóta a figyelem középpontjában álltak, mint alternatív tartósítási eljárások, de felhasználhatóságukat behatárolja a folyamatok során alkalmazott hajtóerő, így ezeket a műveletek csak a nyers levek tükrösítésére és elősűrítésére alkalmazzák ipari méretben. Ezzel szemben ígéretes eljárásoknak tűnnek a különféle anyagátadási membránműveletek, amelyeket nem határol be az alkalmazott transzmembrán nyomáskülönbség és

a sűrítmény ozmotikus nyomása. Ipari méretű elterjedésüknek azonban határt szab a mind laboratóriumi, mind félüzemi méretben tapasztalt viszonylag alacsony fluxus értékek.

Olyan szerencsés helyzetben vagyunk, hogy hazánkban számos kedvező élettani hatású bogyós gyümölcs található, melyek feldolgozása, kíméletes tartósítása nem minden esetben megoldott. Kísérleteim során ezért az oly népszerű bogyós gyümölcsök, mint a ribizskék, a málna és a bodza kíméletes módon, alternatív membrános technológia alkalmazásával, magas szárazanyag tartalomig történő besűríthetőségét vizsgáltam, mind laboratóriumi, mind félüzemi méretben, hogy a kapott eredmények segítségével ipari méretű eljárás alapjait dolgozzam ki.

2. Irodalmi áttekintés

2. 1. A bogyós gyümölcsök

A 20. század utolsó évtizedeinek táplálkozási szokásaiban megfigyelhető a gyümölcsök iránti egyre növekvő érdeklődés. Az elmúlt húsz évben a mezőgazdaság szerte a világban rendkívüli változásokon ment keresztül. Visszaszorult a gabonafélék termesztése és előtérbe került a zöldség- és gyümölcstermesztés. Az elmúlt években a gabonafélék termelése alig, a zöldség- és dinnyeféléké, valamint a bogyós gyümölcsöké jelentős mértékben növekedett.

Magyarországon a bogyósok részaránya az összes megtermelt gyümölcsből alacsonyabb, mint 10%, mégis évről évre növekszik a kereslet irántuk, legyen szó akár friss, akár tartósított gyümölcstről.

Az egészséges táplálkozás utáni vágy, valamint ezen gyümölcsök egyre szélesebb körű kutatásokkal bizonyított jótékony hatásai rámutatnak arra, hogy fogyasztásuk elengedhetetlen, hiszen jelentős mennyiségben tartalmaznak az emberi szervezet számára nélkülözhetetlen biológiailag aktív anyagokat. Ezen biológiailag aktív anyagok között számos antioxidáns kapacitással rendelkező vegyület is megtalálható, mint például különböző vitaminok, C-, E-vitamin, β -karotin, polifenolok, antocianinok, ásványi anyagok (PAPP 2004). Ezek azok az összetevők, amelyek egyre népszerűbbé teszik a legkülönbözőbb bogyósok fogyasztását. Hazánkban a legnépszerűbb bogyósok közé tartoznak a szamóca, málna, szeder, fekete- és piros ribizke, köszméte, valamint egyre inkább a figyelem középpontjába kerül a bodza és a homoktövis.

2.1.1. A bogyós gyümölcsök szerepe az egészséges táplálkozásban

Az antioxidáns és szabadgyök közismert fogalmak, amelyeket gyakran használnak táplálkozási és egészségügyi szakemberek, számos kutatás témájaként szerepelnek és a média is egyre gyakrabban foglalkozik ezzel a témával. Az utóbbi néhány évben kutatások tucatjai igazolták, hogy egyes rosszindulatú daganatok, szív- és érrendszeri megbetegedések és a korral összefüggő degeneratív kórképek kialakulásában fontos szerepet játszanak a szabad gyökök, valamint az oxidatív stressz (HERTOG et al. 1993, 1995; HOLLMAN et al. 1996).

Világviszonylatban magas hazánkban a daganatos megbetegedések száma. Ennek egyik oka a rossz táplálkozás, a túlzott energia-, zsír-, só bevitel, elégtelen mennyiségű rost-, zöldség-, gyümölcsfogyasztás, valamint a kevés testmozgás. Sok daganatos megbetegedésért és bizonyos allergiás megbetegedésekért a rossz táplálkozási szokások mellett, az azokkal és más környezeti

tényezőkkel (UV, nehézfémek, talaj és levegőszennyezés) is szoros kapcsolatba hozható szabad gyökök tehetők felelőssé (LUGASI és BLÁZOVICS 2001; PELLI és LYLTY 2003).

Az anaerob energiaszabadítású élet alapja az oxigén vízzé történő redukálása, mely négylépéses reakcióban a légzési láncban megy végbe. A sejtben minden ilyen jellegű folyamat nagy veszélyekkel jár, mert az oxigén redukciója gyakran nem teljes és toxikus részlegesen redukált reaktív oxigén intermedierek képződhetnek. A szabad gyökök olyan reaktív oxigén-, nitrogén, vagy kén központú molekulák, vagy molekularészletek, amelyek legkülső elektronhéjukon párosítatlan spinű elektront tartalmaznak. Ebből következően nagy reakciókészség és rövid élettartam jellemző rájuk. A sejtek működése során számos biokémiai folyamatban keletkeznek szabad gyökök, amelyeknek az esetek többségében az adott rendszerben jól definiált szerepük van. Ezek közül a szabad gyököket termelő folyamatok közül az egyik legfontosabb a lipidperoxidáció, mely a lipidmolekulák szerkezetében végbement károsodásokat jelent. Erre az oxidációs folyamatra a láncreakciók, pontosabban a polimerizációs reakciók törvényszerűségei érvényesek. Ezek alapján három szakaszra bontható a lipidperoxidáció folyamata: 1, iniciáció, 2, propagáció és 3, termináció (KÉRY és BLÁZOVICS 1995; LUGASI és BLÁZOVICS 2001).

Biológiai rendszerekben komplex és integrált védelmi mechanizmus biztosítja a sejtalkotó molekulák védelmét a szabad gyökök okozta károsodásokkal szemben. Ezen védelmi mechanizmus egyik legfontosabb részei az antioxidánsok. Antioxidánsnak nevezzük azokat a molekulákat, amelyek az oxidálódó szubsztráthoz képest alacsony koncentrációban vannak jelen a rendszerben és szignifikánsan lassítják, vagy gátolják a szubsztrát oxidációját. Fontos tulajdonságuk, hogy redukáló hatással rendelkeznek, ezáltal képesek önmaguk oxidálódni a szubsztrát helyett, illetve az oxidált termékeket nem toxikus vegyületté alakítani. Az antioxidánsokra jellemző, hogy legtöbbjük többféle mechanizmuson keresztül is képes gátolni az oxidációt és sok esetben egymással szinergizálva hatnak (LUGASI et al. 1999; ZHANG és OMAJE 2001). Az antioxidánsok hatását az ún. indukciós idővel lehet jellemezni. Minél hatékonyabb az antioxidáns, annál hosszabb az indukciós periódus, ami azt jelenti, hogy annál később következik be magának a szubsztrátnak az oxidációja (LUGASI 2000).

A szervezet antioxidáns védelmi rendszerének felosztása többféle elv szerint lehetséges. Az egyik ilyen elv aszerint csoportosítja az antioxidánsokat, hogy első vagy másodrendű védelmi funkciót látnak-e el. Egy másik elfogadott és alkalmazott csoportosítási elv az enzimes és a nem enzimes védelmi mechanizmus alapján történő felosztás. Az enzimatis védelmi rendszerbe, mint ahogyan azt az elnevezése is mutatja különböző enzimek tartoznak, melyek számos élettani folyamatban töltnek be antioxidáns feladatot (szuperoxid-dizmutázok, kataláz, peroxidázok, glutation-peroxidáz, glutation-reduktáz, glutation-S- transzferázok, stb.). A bogyós gyümölcsök szempontjából sokkal figyelemre méltóbbak a nem enzimatis védelmi rendszer tagjai. Ezt a

védelmi rendszert két nagyobb csoportra bonthatjuk: a nagy molekulásúlyú és a kis molekulásúlyú nem enzimikus antioxidánsokra. A nagy molekulásúlyúak közé két fehérjemolekula sorolható, a cöruoplazmin és a ferritin. Amik viszont számomra a legfontosabbak, azok a kis molekulásúlyú védelmi rendszerhez tartozó antioxidánsok. Ide soroljuk a különböző vitaminokat (A, C, E és K), a ciszteint, a flavonoidokat, antocianinokat, különböző polifenolos vegyületeket és az antioxidáns hatással rendelkező ásványi anyagokat (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, stb.) (LUGASI et al. 1999, 2001).

BLÁZOVICS és munkatársai (1995, 1999) természetes antioxidánsok lipidperoxidációt redukáló és scavenger hatásait vizsgálták különböző állatkísérletek során. Azt tapasztalták, hogy a flavonoidok, antocianinok, különböző polifenolos vegyületek és vitaminok külön-külön, de együttes hatással még inkább gátolják az enzimikus és nem enzimikus úton kiváltott lipidperoxidációt, valamint májprotektív és lipidszintcsökkentő hatásuk van.

Hogy miért fontos a szabad gyökökről, valamint az ellenük irányuló antioxidáns védelemről beszélni a bogyós gyümölcsök kapcsán az az tény, hogy ezen gyümölcsök nagy mennyiségben tartalmazzák a nem enzimikus antioxidáns védelmi rendszernél említett vegyületek mindegyikét. Ez a tény teszi egyre népszerűbbé a bogyósok fogyasztását az egészségesebb táplálkozásra vágyók körében.

2.1.2. A vizsgált bogyós gyümölcsök tulajdonságai és kémiai összetétele

A bogyós gyümölcsök a gyümölcstermő növények sajátos és rendkívül színes csoportját alkotják. Gyorsan termőre forduló, rendszerint kisebb termetű, könnyen szaporítható, változatos megjelenésű és érési idejű gyümölcsfajok. A bogyós gyümölcs elnevezés egy nagyon széles fajtaválasztékot takar, amelyek közül szinte mindegyik fajta rendelkezik valamilyen táplálkozási szempontból jótékony hatással (PAPP és PORPÁČZY 1999). Az általam vizsgált bogyós gyümölcsök a következők voltak: fekete- és piros ribiszke, málna, fekete bodza.

2.1.2.1. A fekete- és piros ribiszke (Ribes nigrum L., Ribes rubrum L.)

A ribiszkét, mint kerti gyümölcsöt a 15. században Hollandiában, Dániában, Észak-Németországban, valamint a Balti-tenger mellékén kezdték el termesztetni. A ribiszke az egyik legfontosabb mélyhűtött bogyós (ún. gurulós) termék a málna, szamóca, szeder és áfonya mellett. A fogyasztói szokások átalakulásának következtében a legtöbb gyümölcstermelő országban, így hazánkban is megnőtt a kereslet a magas vitamin és egyéb beltartalmi értékekben gazdag bogyós gyümölcsűek termesztése iránt. Továbbá ezek a gyümölcsök a friss és gyorsfagyasztott fogyasztás mellett a gyümölcsléipar nélkülözhetetlen nyersanyagaivá váltak.

Az elmúlt néhány évtizedben a ribiszke egyre előkelőbb helyet foglal el a bogyógyümölcsűek között, különösen a fekete ribiszke kezd egyre népszerűbb lenni, köszönhető ez a magas vitamin-, ásványi só- és színanyagtartalmának, amely jelentős része a feldolgozás után is megmarad. A fekete- és piros ribiszke kémiai összetételére vonatkozó adatok az 1. táblázatban találhatóak. Ezek közül is kiemelném a fekete ribiszke magas C-vitamin tartalmát (180 mg/100g), vas tartalmát (3500 µg/100g), karotin tartalmát (75 µg/100g), emellett jelentős még a B₁ és B₂ vitamin tartalma is. C-vitamin-tartalma a megfelelő feldolgozási technológia alkalmazásával 75-95%-ban megőrizhető még hosszabb idejű tárolás esetén is. Fontos megjegyezni, hogy a fekete ribiszke vitamintartalma három-ötszöröse a piros ribiszkének. C-vitamin-tartalma vetekszik a csipkebogyóéval. Napi 50-60 szem elfogyasztása fedezi egy felnőtt ember C-vitamin-szükségletét. A gyümölcs átlagosan 4-13% cukrot tartalmaz, főleg gyümölcscukrot (glükóz, fruktóz) és csekély mennyiségben szacharózt is. Rendkívül értékes az ásványisó-összetétele, gazdag káliumban, magnéziumban és vasban. Kis mennyiségben jód, réz, mangán és kobalt is megtalálható benne (PAPP 2004).



1. ábra. Fekete és piros ribiszke

Mind a fekete, mind a piros ribiszke színanyagokban igen gazdagok, festőlevű gyümölcsök, amelyek jó néhány gyümölcslé termék mély sötét színét adják. A fekete ribiszke négy fő antocianint tartalmaz: delfinidin-monoglikozid, cianidin-monoglikozid, delfinidin-ramnoglikozid és cianidin-ramnoglikozid. A piros ribiszke ezek közül csak kettőt tartalmaz a fekete ribiszkénél alacsonyabb mennyiségben, a cianidin-monoglikozidot és a cianidin-ramnoglikozidot (PAPP és PORPÁ CZY 1999).

1. táblázat: A piros és fekete ribiszke beltartalmi értékei 100 g gyümölcsre vonatkoztatva (RODLER nyomán 2008)

Összetétel	Egység	Piros ribiszke	Fekete ribiszke
Energiatartalom	KJ kcal	185 45	164 37
Fehérje	g	0,9	1,3
Zsír	g	0,2	0,3
Szénhidrát	g	9,5	7,0
Hamutartalom	g	0,6	0,7
Víztartalom	g	83,2	86,2
<i>Ásványi anyagok</i>			
Foszfor	mg	25	35
Kalcium	mg	30	39
Kálium	mg	216	200
Magnézium	mg	10	17
Nátrium	mg	2	2
Cink	µg	230	250
Kobalt	µg	4	-
Króm	µg	6	-
Mangán	µg	280	340
Nikkel	µg	5	16
Réz	µg	150	100
Szelén	µg	0,8	2
Vas	µg	1200	3500
<i>Vitaminok</i>			
C (Aszkorbinsav)	mg	60	180
B ₁ (Tiamin)	µg	50	50
B ₂ (Riboflavin)	µg	20	40
Niacin	µg	235	250
Pantoténsav	µg	55	390
Folsav	µg	10	8
Biotin	µg	3	4
A (Retinol)	µg	4	14
Karotin	µg	30	75
E (Tokoferol)	µg	1000	2000
<i>Egyéb jellemzők</i>			
Élelmi rost	g	7,8	7,8
Almasav	mg	590	235
Citromsav	mg	1770	2380
Oxálsav	mg	10	19
Purin	mg	17	17
<i>Szénhidrát-összetevők</i>			
Glükóz	mg	2010	2350
Fruktóz	mg	2490	3050
Szacharóz	mg	270	670

A ribiszkefélék beltartalmi összetételének vizsgálatával és azok élettani szempontból kedvező hatásaival számos kutató foglalkozott. Ezen számos publikációk közül néhányat szeretnék kiemelni a teljesség igénye nélkül.

MOYER és munkatársai (2002) három különböző bogyósgyümölcs nemzetség fajtáit, köztük a fekete ribiszkének vizsgálták az antocianin- és összfenol tartalmát, valamint az antioxidáns kapacitását. A vizsgálatok eredményeként a *Ribes* fajok átlagos antocianin tartalmát 207 ± 61 mg/100g, összfenol tartalmát 748 ± 209 mg/100g és antioxidáns aktivitását (FRAP módszerrel) $86,7 \mu\text{mol/g}$ értéken határozták meg. Ezen értékek, valamint az adatok statisztikai analitikai vizsgálata alapján azt állapították meg, hogy mind három vizsgált nemzetség tagjai megfelelő fitokemikália forrást jelentenek, melyek fogyasztása élettanilag jótékony hatásuk miatt ajánlott.

Hasonlóan MOYER kutatásaihoz, KÄHKÖNEN és munkatársai (2001) is bogyós gyümölcsök fenoltartalmát és antioxidáns aktivitását vizsgálták. Három különböző fekete ribizli fajt vizsgáltak és mindhárom esetében kiemelkedően magas antocianin tartalmat tapasztaltak. Megállapították, hogy a vizsgált bogyósok, beleértve a három fekete ribiszke fajt is fontos bioaktív tápanyagforrást jelentenek az emberi táplálkozásban. Valamint ajánlást tettek a gyümölcsök, valamint azok extraktumának élelmiszer- és gyógyszeripari alkalmazására.

IVERSEN (1999) a fekete ribiszke feldolgozásának és tárolásának hatásait vizsgálta annak antocianin és C-vitamin tartalmára. A feldolgozás a bogyók nektárrá történő alakítását jelentette, melynek során a szedés után lefagyasztott bogyókat vízzel összekeverve felolvasztották, enzimet adtak a péphez, majd egy centrifugális szeparátorban elválasztották egymástól a nyers levet és a gyümölcshúst. A nyers levet ezután vízzel, cukorral és mézzel összekeverték, pasztörizálták és 2,5 dl-es üvegpalackokba töltötték, amely során a levegőt vákuummal kiszivattyúzták a palackokból. A feldolgozás teljes időtartama 4 óra volt. A palackokat $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tárolták. A vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy az antocianin- és C-vitamin visszatartás függ, mind az alkalmazott technológiától, mind a felhasznált nyersanyag minőségétől. Mindkét vizsgált tényező mennyiségének csökkenése korlátozott volt a feldolgozás során, jelentős veszteséget tapasztaltak viszont a tárolás alatt. Hat hónapos tárolás után az eredeti mennyiség felére csökkent a monomer-antocianinok értéke. A vákuumos légtelenítés a palackozás során nem növelte jelentősen az antocianinok stabilitását.

2.1.2.2. *A málna (Rubus ideaus L.)*

A málna a bogyósgyümölcsűek családjának egyik közkedvelt tagja. Hazánkban az utóbbi három évtizedben a legjelentősebb bogyós gyümölcsé nőtte ki magát.

Gyümölcsét mind frissen, mind fagyaszttva szívesen fogyasztják, emellett kitűnő konzervipari alapanyag. A gyümölcs különleges, egyedülálló és harmonikus íze, aromája és kémiai összetétele, valamint jellegzetes tulajdonságai miatt más gyümölccsel szinte alig, vagy egyáltalán nem helyettesíthető, iránta a kereslet nem csak hazánkban, de az egész világon évről évre egyre növekszik. Mind nyersen, mind feldolgozott formában sokoldalúan felhasználható. Viszonylag magas ára miatt a friss gyümölcsfogyasztásban nem tölt be jelentős szerepet, de ipari felhasználása egyre inkább előtérbe kerül. Ezek közül a legjelentősebb a hűtőipar, konzervipar, édesipar és tejipar. Emellett a gyümölcslé- és üdítőital gyártásban is nagymértékben hasznosítják, hiszen már kevés málna lé (koncentrátum) hozzáadásával kellemes, harmonikus gyümölcs-, vagy üdítőital készíthető (KOLLÁNYI 1990; PAPP 2004).



2. ábra. A málna

A málna magas antioxidáns aktivitású gyümölcs, mely tulajdonságát jelentős C-vitamin tartalma (30 mg/100g) mellett, számottevő antocianin és egyéb fenolos komponenseinek tulajdonítják, kémiai összetételére vonatkozó adatokat a 2. számú mellékletben található táblázat tartalmazza.

LIU és munkatársai (2002) négy különböző málnafajta összfenol-, flavonoid-, antocianin tartalmát és összantioxidáns aktivitását, valamint ezek sejtburjánzás elleni hatását vizsgálták. A vizsgált fajták összfenol tartalma átlagosan 437,5 mg/100g, flavonoid tartalma 84,6 mg/100g volt. A négy fajta közül az egyik antocianin tartalma kimagaslóan nagyobb volt a többinél, 57,6 mg/100g, míg a másik három fajtának átlagosan 2,43 mg/100g volt. Azt tapasztalták, hogy az antioxidáns aktivitás nagysága és az antocianin- és összfenol tartalom között szignifikáns kapcsolat van. Megállapították, hogy minél magasabb a málnagyümölcs fenol- és antocianin tartalma - ami meghatározó szerepet tölt be a gyümölcs színének mélységében - annál erősebb az antioxidáns tulajdonsága, vagyis minél sötétebb a gyümölcs színe annál magasabb az antioxidáns aktivitása. Nem tapasztaltak hasonló összefüggést a fenol- és antocianin tartalom és a sejtburjánzás elleni hatás között.

Számos más kutató is a málnagyümölcs magas antioxidáns aktivitásáról, fenol- és antocianin tartalmáról számol be (MÄÄTTÄ-RIHINEN et al. 2004; PANTELIDIS et al. 2007; WANG et al. 2000, 2009;), ezen eredmények még inkább előtérbe helyezik a málna egészségvédő és élettanilag hasznos tulajdonságait, és rávilágítanak fogyasztásának fontosságára.

2.1.2.3. A fekete bodza (*Sambucus nigra* L.)

A fekete bodzát - más néven festő bodzát – az 1890-es években kezdték el termesztani az USA-ban. Az Európai bodzatermesztés kisebb volumenű, főleg Észak- és Közép Európában: Dániában, Belgiumban, Franciaországban, Németországban és Ausztriában termesztik. Hazánkban a 70-es évek végén kezdődött a konzervipari és mélyhűtési célokra is alkalmas minőségű típusok kiválasztása és termesztése (PAPP 2004).

A fekete bodza gyümölcse jelentős mennyiségben tartalmaz vitaminokat, makro- és mikroelemeket, cukrot, savakat és pektint. Legnagyobb mennyiségben viszont színyanyagokat tartalmaz, melyek színező képességük mellett számos jótékony hatással bírnak az emberi szervezet számára (PAPP és PORPÁČZY 1999). A 2. táblázat néhány bodzafajta beltartalmi összetevőit mutatja.



3. ábra. A bodza

2. táblázat: Néhány bodzafajta beltartalmi összetevői (PAPP és PORPÁČZY nyomán 1999)

Fajta	Száraz- anyag (%)	pH	Titrálható Sav (%)	C- vitamin (mg %)	Antocianin (mg/100g)	Cukor (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)
Donau	28,62	4,95	2,47	29,37	215,5	3,98	0,25	0,98	0,38
Haschberg	29,18	4,64	2,18	32,81	225,5	5,12	0,18	1,22	0,41
Korsor	26,28	4,16	2,08	30,02	205,5	4,02	0,24	1,10	0,54
Sambu	24,17	4,04	2,47	26,38	201,2	4,48	0,29	1,23	0,45

A festő bodzát az élelmiszeripar a gyümölcslegyártásban, valamint természetes színezékként hasznosítja, de világszerte használják különféle gyógyszerek és diétás étrend kiegészítők alapanyagaként is (CHRISTENSEN et al. 2007; DAWIDOWICZ et al. 2006). A festő bodza leve nagy mennyiségben tartalmaz különféle elsődleges anyagcsere termékeket, cukrokat és szerves savakat. A másodlagos anyagcsere termékek közül legnagyobb mennyiségben antocianinok találhatóak a gyümölcsben (LEE és FINN, 2007).

VEBERIC és munkatársai (2009) különböző fekete bodza fajták, köztük az Európában legkedveltebb *Haschberg* cukor, szerves sav, antocianin és egyéb polifenol tartalmát vizsgálták. Cukrok közül legnagyobb mennyiségben a fruktóz és a glükóz volt megtalálható a gyümölcsben, szacharóz csak elvétve. A vizsgált fajták közül a *Haschberg*nek volt a legalacsonyabb cukortartalma, átlagosan 68,53 g/kg. A mért értékek alapján azt mondhatjuk, hogy a bodza összehasonlítva más gyümölcsökkel mérsékelt cukortartalommal rendelkezik. Négy szerves savat azonosítottak a mintákban: citromsavat, almasavat, sikimisavat és fumársavat, ezek közül meghatározó a citromsav. A vizsgált fajták közül a *Haschberg*nek volt a legmagasabb szerves savtartalma, átlagosan 6,38 g/kg. Az antocianinok közül két típus tagjait azonosították, a cianidint és a quercetint. A fő cianidin antocianinok a cianidin-3-sambubiozid-5-glükózid, a cianidin-3,5-diglükózid, a cianidin-3-sambubiozid, a cianidin-3-glükózid és a cianidin-3-rutinozid voltak, amelyek közül a meghatározó a cianidin-3-sambubiozid volt, ez tette ki az összcianidin mennyiség több mint felét. A *Haschberg* fajta átlagos cianidin tartalma 737 mg/100g volt. A quercetin csoportból a quercetint, a quercetin-3-rutinozidot és a quercetin-3-glükózidot találták a gyümölcsökben. A *Haschberg* átlagos quercetin tartalma 61,3 mg/100g volt.

DAWIDOWICZ és munkatársai (2006) fekete bodza alkoholos extraktumának antioxidáns aktivitását vizsgálták, elkülönítve egymástól a levelek, a bogyók és a virágok antioxidáns aktivitását. Azt tapasztalták, hogy a magas antioxidáns aktivitás a gyümölcs magas antocianin és fenolos összetevő tartalmának köszönhető. Az antocianinok közül a cianidin-3-sambubiozid és a cianidin-3-glükózid csak a bogyókban, míg a flavonoidok közül a rutin és isoquercitrin a virágokban található meg a legnagyobb mennyiségben.

Bodza és fekete ribiszke levek koncentrátumainak sejtszaporodást gátló hatását vizsgálták WERLEIN és munkatársai (2005). Az eredmények alapján azt tapasztalták, hogy mind a bodza, mind a fekete ribiszke rendelkezik szaporodást és növekedést gátló tulajdonsággal, amely tulajdonság a gyümölcsök antioxidáns hatásával szorosan összefügg, amely a gyümölcsökben található flavonoidoknak és fenol savaknak köszönhető.

Mind a négy bogyós gyümölcs, a fekete- és piros ribiszke, a málna és a fekete bodza fogyasztása rendkívül jó kémiai és kiváló beltartalmi összetétele alapján fontos szerepet játszik az

emberi szervezet antioxidáns védelmében és megfelelő működésében. Ezeket a gyümölcsöket – kivétel a bodza – szívesen fogyasztják fagyasztott formában, de emellett jelentős forrás lehet a gyümölcsitalok és egyéb gyümölcslé készítmények formájában történő bevitel is.

2.2. A tradicionális gyümölcslégyártás alapjai

A gyümölcslégyártás technológiai műveleteit két nagy csoportba oszthatjuk. Az egyik csoportba az alapanyagok gyártásának és kezelésének műveletei, míg a másik csoportba maga a gyümölcsital készítés (összetevők összekeverése) és palackozás műveletei tartoznak. A két csoport műveletei rendszerint térben és időben is elkülönülnek egymástól. Míg a gyümölcshalapanyagok gyártása az egyes gyümölcsök érési idejére korlátozódik, addig az italgyártás és palackozás a fogyasztók igényei szerint egész évben folyik. A dolgozat témájának szempontjából a második csoportba tartozó műveleteket nem tartom fontosnak, így a továbbiakban csak az alapanyagok előállításával és kezelésével kívánok foglalkozni.

Legyen szó bármilyen fajta gyümölcsből készült italról a gyümölcshalapanyagok előállításának lépései minden esetben hasonlóak:

1. Nyersanyag kiválasztás
2. Előkezelés (gyümölcsönként változhat)
 - a. Válogatás
 - b. Mosás
 - c. Szártépés
 - d. Magozás
 - e. Zúzás
 - f. Enzimes kezelés
3. Lényerés
4. Létisztítás
5. Derítés
6. Tartósítás és tárolás
 - a. Kémiai tartósítás
 - b. Fizikai tartósítás

A dolgozat szempontjából a legfontosabb a tartósítás művelete, amely során az előállított gyümölcslének biztosítani kell a későbbi italgyártásig történő eltarthatóságát, minőség romlás nélkül. A tartósítás történhet kémiai, vagy fizikai úton.

A kémiai tartósítás a gyümölcslevek különféle konzerválószerekkel történő kezelését jelenti. A leggyakrabban alkalmazott tartósítószerrek közé tartozik a hangyasav, kénessav, nátriumbenzoát és káliumszorbát. Sok esetben a kémiai tartósítást hűtőtárolás egészíti ki.

Ipari méretekben azok a fizikai tartósítási eljárások terjedtek el, amelyek során hőkezeléssel elpusztítják a mikroorganizmusokat és eltávolítják az életműködésükhöz szükséges vizet. A fizikai tartósítás történhet még fagyasztással, vagy fagyasztással kombinált besűritéssel (kriokoncentráció), de ezek a műveletek igen költségesek és éppen ezért az iparban nem elterjedtek. CASSANO és DRIOLI (2007) szerint a gyümölcslevek koncentrációja történő tartósítása több előnyt is rejt magában. A tömeg és térfogatcsökkenés kedvezőbb csomagolási szállítási és tárolási költségeket eredményez. Emellett a termék kémiai és mikrobiológiai stabilitása a vízaktivitás csökkenésének hatására megnő.

A besűrités során a gyümölcslé víztartalmának nagy részét hőkezeléssel eltávolítják és így a koncentrátum könnyen eltartható és szállítható. Ezt a műveletet külön erre a célra kialakított berendezéseken, általában lemezes- és filmbepárlókon végzik. Fontos, hogy a tartózkodási idő és az alkalmazott hőmérséklet minél alacsonyabb legyen, így biztosítható a gyümölcslé értékes komponenseinek maximális megőrzése. A tartózkodási idő a legkorszerűbb berendezésekben néhány másodpercre, míg a hőmérséklet 40-50 °C-ra csökkenthető. A besűritést célszerű aromavisszanyeréssel kombinálni mivel az illékony aromakomponensek a bepárlás során a páragőzökkel eltávoznak, majd az eltávolított aromakomponenseket a besűrités után visszakeverik a koncentrátumba (ALVAREZ et al. 2000; HERNÁDI és KOVÁCS 1984; VUKOV et al. 1979).

2.3. Alternatív besűritési megoldások a gyümölcslégyártásban

A bepárlással történő besűritésnek, több hátránya is van. Az alkalmazott hő hatására a gyümölcslében lévő értékes komponensek károsodást szenvednek, megváltozhat az íz és a szín, viszont ha ennek elkerülésére vákuumban végzik a bepárlást – amellyel már akár 40-50°C-on is végezhető a művelet – ennek költsége tovább növeli, a gőzszükséglet miatt már amúgy is magas üzemeltetési költségeket. Az aromavisszanyerés alkalmazása sem jelent teljes körű megoldást a hődegradáció káros hatásaira. Ezért az elmúlt években számos kutató kezdett foglalkozni olyan alternatív besűritési technológiákkal, amelyekkel a káros hőhatások kiküszöbölhetők. Számos új technológiát dolgoztak ki, mint például a fagyasztva koncentráció, a szublimációs koncentráció, valamint a membránokkal történő besűritést. A legígéretesebb alternatív besűritési eljárásnak mindkettő a membrános műveletek mutatkoznak (JIAO et al. 2004).

Az aszimmetrikus membránok kifejlesztése óta (1960-as évek eleje) az élelmiszeripar széles körben alkalmazza a különböző membránszűrési műveleteket (mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés,

fordított ozmózis). A mikro- (MF) és ultraszűrés (UF) a nyersanyagok csírátlánítására és tükrösre szűrésére alkalmas, viszont a nanoszűrés (NF) és a fordított ozmózis (RO) segítségével a gyümölcslevekből víz távolítható el, így azok besűríthetőek. A gyümölcslevek besűrítésében inkább az RO-nak van nagyobb potenciálja az alkalmazott magasabb transzmembrán nyomáskülönbség miatt, előnyei a hagyományos bepárlással szemben, hogy alacsonyabb, vagy akár elhanyagolható hőhatásnak teszik ki a gyümölcsleveket, magasabb az aromavisszatartás (nincs szükség aromavisszanyerésre), alacsonyabb az energiaigény és a beruházási költség. Van viszont egy nagy hátránya, amely alkalmatlanná teszi arra, hogy komoly versenytársa legyen a hagyományos bepárlással történő besűrítésnek. Ez a hátrány az elérhető maximális végkoncentráció, amely gyümölcslevek esetén, fajtától függően 25-30 °Brix között van. Ennek oka a sűrítmények ozmózisnyomása, amely 25-30 °Brix szárazanyag tartalomnál akkora értéket vesz fel, amit az alkalmazott hajtóerővel (transzmembrán nyomáskülönbség) nem tudnak túllépni, így a folyamat leáll. Elképzelhető magasabb szárazanyag tartalomig történő besűrítés nagy nyomású RO alkalmazásával, ahol az alkalmazott transzmembrán nyomáskülönbség eléri a 100-150 bar-t, de mind a beruházási, mind az üzemeltetési költségek olyan magasak, hogy ez egyelőre nem kifizetődő a művelet (ALVAREZ et al. 1997, 2001; GOSTOLI et al. 1995; JIAO et al. 2004).

Napjainkban olyan új membránműveletek bontogatják szárnyaikat, amelyek alkalmasak lehetnek a hagyományos bepárlással történő besűrítés kiváltására. Ezen műveletek közé tartozik a membrán desztilláció (MD), az ozmotikus desztilláció (OD), valamint az egyre inkább a kutatások középpontjába kerülő többlépcsős integrált membrános megoldások (ALVAREZ et al. 2000; ALVES et al. 2006; CASSANO et al. 2003, 2004, 2006, 2007/a, 2007/b; GALAVERNA et al. 2008; KOROKNAI et al. 2006; REKTOR et al. 2006).

Az MD szemben a hagyományos membránszűrési műveletekkel az anyagátadási membránműveletek csoportjába tartozik. Az alkalmazott hajtóerő nem a transzmembrán nyomáskülönbség, hanem a membrán két oldala közötti gőznyomáskülönbség, amelyet a két oldalon áramoltatott oldat eltérő hőmérséklete alakít ki. Alkalmazásával igen magas szárazanyag tartalomra sűríthetőek be a gyümölcslevek és egyéb cukros oldatok. Az elérhető maximális érték meghaladhatja a 65-70 °Brix-et, amellyel a művelet versenyképes lehet a hagyományos besűrítési eljárásokkal szemben (CALABRO et al. 1994; GUNKO et al. 2006; LAGANA et al. 2000).

Az OD hasonlóan az MD-hez egy anyagátadási membránművelet. Az alkalmazott hajtóerő ebben az esetben is a membrán két oldala közötti gőznyomáskülönbség. Az egyetlen eltérés a két művelet között, hogy az OD esetén a gőznyomáskülönbséget a membrán két oldalán áramoltatott oldatok koncentrációkülönbsége okozza. Hasonlóan magas végkoncentráció érhető el az alkalmazásával, mint az MD esetében, 60-65, alapanyagtól függően akár 70 °Brix szárazanyag

tartalom is (BAILEY et al. 2000; BUI et al. 2004; CASSANO et al. 2007; HONGVALEERAT et al. 2008).

Napjainkban a kutatások a felsorolt műveletek kombinációinak alkalmazhatóságának vizsgálatára irányulnak. Ezeket a rendszereket nevezzük integrált, többlépcsős membránműveleteknek. Első lépésben – a legtöbb esetben nagy mennyiségű lebegő anyagot és pektint tartalmazó – nyers gyümölcsleveket mikro-, vagy ultraszűréssel tükrösre szűrik, majd ezt követően nanoszűréssel, vagy fordított ozmózissal elősűrítik a leveket (ezt a lépést nem mindig alkalmazzák), végül az elősűrített alapanyagot membrán-, vagy ozmotikus desztilláció segítségével magas szárazanyag tartalomra sűrítik. Általában két, vagy három műveletet kapcsolnak egymás után, ritkán lehet akár néglépéses is a rendszer. Az elősűrítést nem minden esetben alkalmazzák, ennek oka leggyakrabban a költségek (mind beruházási, mind üzemeltetési) csökkentése. Viszont alkalmazásával a nyersanyag magasabb kezdeti koncentrációval érkezik a végsűrítéshez, amelyet MD, vagy OD helyett végezhetnek magas nyomású RO-val, vagy akár ozmotikus dehidratációval is. Előfordulhat pervaporáció (PV) alkalmazása igen illékony aromakomponensek végsűrítés előtti kinyerésére (ALVAREZ et al. 2000; CASSANO et al. 2003, 2006; GALAVERNA et al. 2008; JIAO et al. 2004).

Az integrált rendszerek hatékonysága egyrészt abban rejlik, hogy a tükrösítést és elősűrítést minden esetben valamely membránszűrési művelettel végzik, amelyek üzemeltetési költsége viszonylag alacsony a végsűrítést végző művelet üzemeltetési költségéhez képest, valamint az alkalmazott előszűrés eltávolítja a lebegő anyagokat és a gyümölcslevekben igen magas pektintartalmat, elősegítve a további műveleteket, amelyek során ezek a lebegő részecskék jelentősen csökkentik a viszkozitást és a permeátum fluxusát. Az integrált rendszerek jelentőségét mi sem bizonyítja jobban, mint hogy az elmúlt években számos kutató foglalkozott az alkalmazhatóságukkal a legkülönbözőbb gyümölcsök esetében.

CASSANO és munkatársai (2006) kiwi lé sűrítmeny állítottak elő integrált háromlépcsős membránművelet alkalmazásával. Az általuk kifejlesztett rendszer egy ultraszűrőből, mely a friss pektinmentesített lé tükrösítésére szolgált, egy ozmotikus desztillációs berendezésből és egy pervaporációs modulból állt. A módszerrel 60 °Brix feletti szárazanyag tartalmú kiwisűrítmenyt állítottak elő, melyhez visszakeverték, mind a pervaporációval előzetesen kivont aromakomponenseket, mind az ultraszűrés során eltávolított rostanyagokat. Ugyancsak CASSANO és munkatársai (2003) fejlesztettek ki egy hasonló integrált membrános módszert narancs-, citrom- és répa lé besűrítésére, azzal a különbséggel, hogy az ultraszűrőses tükrösítés után fordított ozmózist alkalmaztak, hogy elősűrítsék a leveket, így azok magasabb szárazanyag tartalommal kerültek az OD modulba. Hasonló rendszert alkalmaztak GALAVERNA és munkatársai (2008)

vérnarancs sűrítmény előállításához. A frissen préselt levét UF-el tükrösre szűrték, majd RO-val 25-30 °Brix szárazanyag tartalomig elősűrítették, végül OD-val 63-65 °Brix-re töményítették.

REKTOR és munkatársai (2006) különböző szőlőmustok besűríthetőségét vizsgálták integrált módszer alkalmazásával. Ebben az esetben a nyers lé tükrösítését mikroszűréssel oldották meg, majd a besűrítést mind OD-val, mind MD-val elvégezték. Az eredményeik alapján megállapították, hogy az alkalmazott integrált rendszer versenyképes lehet a hagyományos bepárlással szemben az elért végső szárazanyag tartalom tekintetében.

2.4. Membrános műveletek

A membrános műveleteket alapvetően két nagy csoportra lehet osztani. Az egyik csoportba a számos iparágban alkalmazott membránszűrési műveletek (MF, UF, NF, RO) tartoznak, amelyeknél a szétválasztás a membránok pórusmérete alapján történik, a hajtóerő pedig az alkalmazott transzmembrán nyomáskülönbség. A másik csoportba a kevésbé ismert és alkalmazott anyagátadási membránműveletek tartoznak, amelyek esetében a membrán nem, mint szűrő vesz részt a folyamatokban, hanem a legtöbb esetben érintkeztetési felületet biztosít a különböző fázisok számára. Az anyagátadási membránműveletek közé tartozik a pervaporáció (PV), gázpermeáció (GP), membrán extrakció (ME), membrán abszorpció (MA), ozmotikus- (OD) és membrán desztilláció (MD) (FONYÓ és FÁBRY 1998).

A továbbiakban a membránszűréssel nem, az anyagátadási membránműveletek közül is csak az ozmotikus- és membrán desztillációval kívánok foglalkozni, mivel ezek a műveletek alkotják kutatásaim fő területét.

2.4.1. Membrán desztilláció (MD)

Az MD-t először 1963-ban szabadalmaztatták, az első publikáció négy évvel később 1967-ben jelent meg. Akkoriban nem tulajdonítottak nagy jelentőséget a műveletnek, mivel a hatékonysága alacsonyabb volt, mint a fordított ozmózisnak, így hamar kiesett az érdeklődés középpontjából. A 80-as évek elején, amikor új, jobb karakterisztikájú membránokat fejlesztettek ki, amelyek már alkalmasak voltak MD műveletekhez, a tudományos világ újra elkezdett érdeklődni iránta. Bár az érdeklődés már a 80-as évek elején újraindult, az igazán nagy volumenű kutatások, csak az 1990-es évek végétől kezdődtek, 1999 és 2005 között több tudományos cikket publikáltak a témában, mint az 1963 és 1988 közötti időszakban összesen. Bár az elmúlt 5-10 évben számos kutató foglalkozott az MD-vel, annak alkalmazási lehetőségeivel és a benne rejlő potenciálok kiaknázásával, mind a mai napig nem alkalmazzák ipari méretekben. Ezt a művelet bizonyos korlátai okozzák, amelyeket a kutatóknak legnagyobb igyekeazeteik ellenére sem sikerült még

leküzdeniük. A főbb korlátok a következők (EL-BOUWARI et al. 2006; LAWSON és LLOYD 1997):

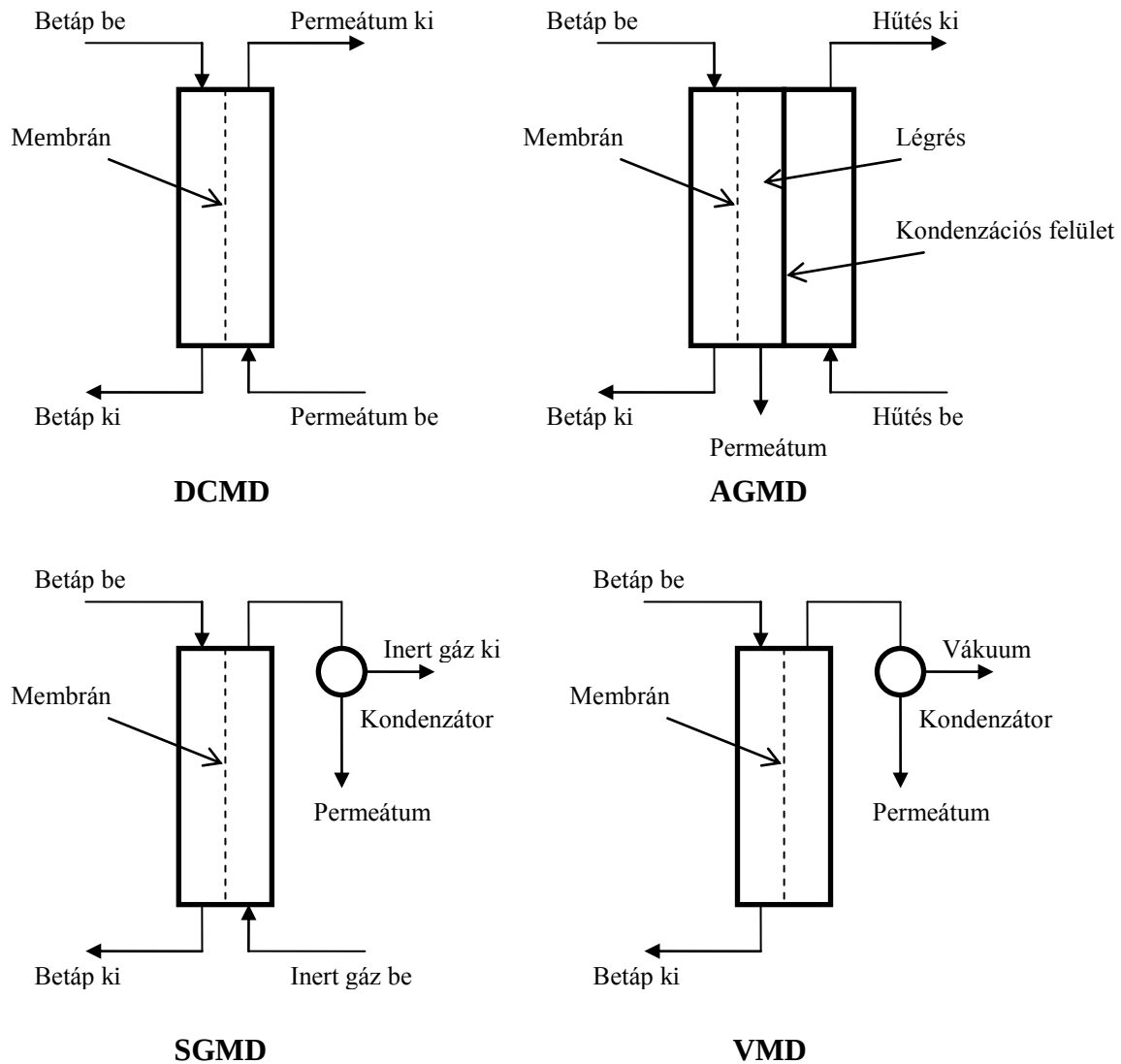
- Viszonylag alacsony permeátum fluxus (a többi művelethez képest pl.: RO)
- Permeátum fluxus csökkenés a művelet során
- Koncentráció- és hőmérséklet polarizáció
- Membrán eltömődés (bár ez jóval kisebb, mint más membrános műveletek esetében)
- Részleges pórusnedvesedés
- Membrán és modultervezés
- Magas hőenergia igény

2.4.1.1. Az MD alapjai

A membrán desztilláció egy hő irányította művelet, mely során gőzmolekulák jutnak át egy pórusos hidrofób membrán felületén. A folyékony betápot a membrán egyik oldalával érintkeztetik, de az nem tud behatolni a száraz pórusokba a membránanyag hidrofób tulajdonsága miatt. A membrán anyagának hidrofób természete azt jelenti, hogy felületi feszültsége megakadályozza a folyadék elegyek behatolását a pórusokba. Ennek eredményeként egy gőz/folyadék határfelület alakul ki a membránpórusok bejáratainál (EL-BOURAWI et al. 2006; IZQUIERDO-GIL et al. 2008; KHAYET et al. 2006/a; LAGANA et al. 2000; LAWSON és LLOYD 1997; MARTINEZ 2004; MARTINEZ et al. 2003, 2007/b, 2008; MARTINEZ-DIEZ et al. 1999; QTAISHAT et al. 2008; RODRIGUEZ-MAROTO és MARTINEZ 2005; SRISURICHAN et al. 2006).

Előnye a hagyományos szétválasztási műveletekkel szemben az alacsony működési hőmérséklet és hidrosztatikus nyomás. A betáp oldal hőmérséklete jóval az oldat forrponja alatt tartható és atmoszférikus nyomás alkalmazható. MD során maga a membrán csak, mint érintkeztetési felület játszik szerepet, ezzel biztosítva a gőz/folyadék határfelület meglétét a pórusok két oldalán. Nem fontos, hogy a membrán szelektív legyen, mint ahogyan ez alapvető követelmény más membránműveletek esetében pl.: pervaporáció. A fő követelmény, hogy a membrán pórusait folyadék ne nedvesítse és azokat csak az illékony molekulák gőzei és inert gáz töltse ki (LAWSON és LLOYD 1997).

A művelet hajtóereje a gőznyomáskülönbség a membrán két oldala között, amelyet különbözőképpen állíthatunk elő és tarthatunk fenn a permeátum oldalon alkalmazott megoldások alapján (CHERNYSHOV et al. 20005; EL-BOURAWI et al. 2006; IZQUIERDO-GIL et al. 2008; KHAYET et al. 2006/a; LAWSON és LLOYD 1997; PHATTARANAWIK et al. 2001). A különböző MD megvalósítások a 4. ábrán láthatóak:



4. ábra: Különböző MD megvalósítások (EL-BOURAWI et al. nyomán 2006)

- Közvetlen érintkeztetési membrán desztilláció (DCMD), ahol a betáp elegyénél hidegebb oldat áramlik a membrán permeátum oldalán. A transzmembrán hőmérsékletkülönbség indukálja a gőznyomáskülönbséget a két oldal között. Az illékony molekulák elpárolognak a meleg gőz/folyadék határfelületen, gőzfázisban áthaladnak a membránon és lekondenzálnak a hideg gőz/folyadék határfelületen. Ez az MD művelet a legtöbbet vizsgált mind közül, mivel a kondenzációs lépés a membrán modulban megy végbe, és így a felépítése egyszerű. Hátránya viszont, hogy a membrán mátrixon keresztüli vezetési hőveszteség ebben az esetben a legnagyobb.
- Légréses membrán desztilláció (AGMD), ahol egy mozdulatlan, állandó légrés van a membrán és egy kondenzációs felület (általában hideg fal) között. Ebben az esetben az

elpárolgatott illékony molekulák áthaladnak a membránpórusokon és a légrésen, majd végül kondenzálnak a hideg felületen.

A permeátum fluxusa ennél az elrendezésnél a legalacsonyabb, viszont a légrés a modulon belüli vezetések hőveszteséget és a hőmérsékletpolarizációt jelentős mértékben lecsökkenti. Vagyis a légrés növelésével csökken a hőveszteség és a hőmérsékletpolarizáció, de csökken a permeátum fluxus is.

- Vivőgáz membrán desztilláció (SGMD), ahol hideg inert gáz szállítja el a membránon áthaladt gőzmolekulákat a permeátum oldalról. A gőzök lekondenzálása egy külső kondenzátorban történik.

Az SGMD egy köztes megoldást jelent a DCMD és az AGMD között, amelynél kombinálták az AGMD alacsony hőveszteségét a DCMD alacsony anyagátadási ellenállásával. Így magasabb lett a permeátum fluxusa és az elpárolgatási hatékonysága, mint a DCMD-nek, de a hővisszanyerése nagyon nehezen megoldható, valamint az inert gáz, és annak szállítása is drága. Ezek a tényezők mind hozzájárultak ahhoz, hogy ez az elrendezés viszonylag kevés figyelmet kapott a DCMD-hez képest.

- Vákuum membrán desztilláció (VMD), ahol az alkalmazott vákuum a permeátum oldalon alacsonyabb nyomást hoz létre, mint a betáp oldalon az illékony komponensek telítési nyomása. Az alkalmazott transzmembrán nyomást alacsonyabban kell tartani, mint a membrán pórusok betáp oldali minimális belépési nyomása (LEP). Minél nagyobb az alkalmazott nyomáskülönbség, annál nagyobb a permeátum fluxusa, de annál nagyobb a pórusok benedvesedésének a kockázata is. A permeátum fluxusa ebben az esetben a legmagasabb, a hőveszteség pedig részben elhanyagolható. A permeátum oldalról elszállított gőzmolekulák lekondenzálása itt is a membrán modulon kívül történik, komplikáltabbá téve a berendezés felépítését.

2.4.1.2. Az MD alkalmazási területei

Az MD főleg olyan elegyek szétválasztására alkalmas, ahol a fő komponens a víz. Attól függően, hogy a permeátum, vagy a retentátum a termék, alkalmas mind desztillált víz előállítására, mind folyadék elegyek besűrítésére. A különböző MD elrendezések alkalmazási területeit a 3. táblázat tartalmazza.

Az MD-t legnagyobb mennyiségben a vízkezelésben alkalmazzák: tengervíz sótalanításra, szennyvizek tisztítására, ipari szennyvizek újrahasznosítására (GRYTA et al. 2006;

KOSCHIKOWSKI et al. 2003; SONG et al. 2008; ZOLOTAREV et al. 1994). Jelentős az élelmiszeripari alkalmazás: tej- és gyümölcslésűrités, valamint az egészségügyi alkalmazás (vérplazma víztelenítése, fehérjeoldatok kezelése) (ALVES és COELHO 2006; CALABRO et al. 1994; CAPUANO et al. 2000; CHRISTENSEN et al. 2006; REKTOR et al. 2006). Ezenkívül alkalmazzák még azeotróp elegyek szétválasztására (pl.: alkohol-víz elegyek), radioaktív oldatok besűritésére, huminsavas oldatok kezelésére, valamint gyógyszeripari szennyvizek kezelésére is és számos olyan technológiánál, ahol a magas hőmérséklet hőbomlást okozhat (BANAT és SIMANDL 1999; KHAYET et al. 2004, 2006/b).

3. táblázat: A különböző MD elrendezések alkalmazási területei

Alkalmazási területek	DCMD	AGMD	SGMD	VMD
Tengervíz sótalánítás és vízkezelés	+	+	+	+
Vegyipari alkalmazások (savak betöményítése, azeotróp elegyek szétválasztása)	+	+	+	+
Élelmiszeripari alkalmazások (üdítőital- és tejipar)	+	+		+
Textil ipari alkalmazások (festékanyagok eltávolítása és szennyvízkezelés)	+			+
Gyógyszeripari alkalmazások (vér és fehérjék víztelenítése, szennyvízkezelés)	+			
Nukleáris ipari alkalmazások (radioaktív oldatok betöményítése, szennyvízkezelés)	+			

A felsorolt alkalmazási területek közül a tengervíz sótalánítás a legtöbbet kutatott, vagyis ebben látják a legnagyobb potenciált az ipari méretű megvalósításra. Ez annak is köszönhető, hogy DCMD alkalmazásával közel 100%-os sóvisszatartás érhető el, valamint az, hogy egyre inkább elterjedt a napenergia és egyéb alternatív megújuló energiaforrások, valamint különböző hulladékhők felhasználása a betáp felmelegítéséhez és hőntartásához, így csökkentve a fajlagos költségeket (AL-OBAIDANI et al. 2008).

Egy másik új és vonzó alkalmazási terület a membrán desztillációs kristályosítás (MDC), amelyet értékes sókristályok visszanyeréséhez használnak különböző szennyvizekből és sóoldatokból. Ez egy kombinált művelet, ahol először az MD berendezésben eltávolítják a vizet a sóoldatokból, majd azokat túltelített állapotban vezetik egy kristályosítóba (CURCIO et al. 2001; TUN et al. 2005).

Ahhoz, hogy az MD versenyképes művelet legyen egyre újabb és újabb területeket kell találni, ahol sikeresen alkalmazható. Számos olyan terület van még, ahol a magas hőmérséklet a betáp elegy hőbomlásához vezethet, ezeknél meg kell vizsgálni az MD alkalmazhatóságát. Emellett

nagy potenciál rejlik a kombinált, többlépcsős műveletekben való alkalmazásban is. Az MD összekapcsolása más műveletekkel növelheti az egész rendszer szétválasztási hatásfokát. Ilyen kombináció lehet például az MF-el, UF-el, RO-val, OD-val, vagy akár többfokozatú desztillátorokkal való összekapcsolás.

2.4.1.3. Műveleti paraméterek és azok hatásai az MD permeátum fluxusára

Betáp hőmérséklet

Általában 20-80°C közötti érték. Minden MD elrendezésnél exponenciális fluxus növekedés tapasztalható a betáp hőmérséklet növekedésének hatására. Ez annak köszönhető, hogy a hőmérséklet emelése exponenciálisan növeli a parciális gőznyomás értékét a betáp oldalon, így növelve a gőznyomáskülönbséget (hajtóerőt) a membránpórusok két oldala között. Viszont minél magasabb hőmérsékletet alkalmaznak, annál inkább lecsökkenhet a membrán szelektivitása, ezért érdemes egy köztes optimális hőmérsékleten végezni a műveletet (LAWSON és LLOYD 1997; RODRIGUEZ-MAROTO és MARTINEZ 2005).

Betáp koncentráció

A betáp koncentráció hatása a permeátum fluxusra mindig az alkalmazott elválasztási művelettől függ. Az MD alkalmas magas oldott szőrazanyag tartalmú oldatok besűritésére anélkül, hogy hasonlóan nagy permeabilitás csökkenés lépne fel, mint más nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások esetén. Viszont nagy mennyiségű nem illékony oldott anyag tartalom esetén mindegyik MD elrendezésnél fluxuscsökkenés lép fel, ami azzal magyarázható, hogy a felhalmozódott nem illékony oldott komponensek csökkentik a betáp oldat parciális gőznyomását, aminek következtében csökken a hajtóerő. Emellett magas oldott anyag tartalomnál a koncentrációpolarizáció fluxuscsökkentő hatása sem elhanyagolható, mivel ekkor egy magas koncentrációjú határréteg alakul ki a membrán felületén a betáp oldalon, ami csökkenti az anyagátadás sebességét. Bár ez a hatás a hőmérsékletpolarizáció fluxuscsökkentő hatásához képest elhanyagolható (MARTINEZ 2004).

Teljesen más a helyzet, ha illékony komponensek vannak jelen a betáp oldatban (pl. alkohol), ekkor a koncentrációnövekedés fluxus növekedést eredményez, mivel az illékony komponensek növelik a betáp oldali parciális gőznyomást. Ebben az esetben viszont fokozottan kell ügyelni a pórusok nedvesedésére.

Betáp recirkulációs sebesség és keveredési arány

Mindkét tényező növekedésével fokozható a permeátum fluxus értéke azáltal, hogy növekszik a betáp oldali hőátadási tényező és csökken a hőmérséklet-, valamint a koncentrációpolarizáció. Egyes tanulmányok szerint a recirkulációs sebesség, a keveredési arány és a permeátum fluxusa között telítési görbe jellegű kapcsolat van, vagyis a sebesség és keveredési arány növelésével egy bizonyos értékig folyamatosan nő a fluxus, majd a felett már nem nő tovább. Mások szerint viszont egyszerű lineáris kapcsolat van közöttük (IZQUIERDO-GIL et al. 2008).

A magasabb hatékonyság elérése érdekében lehetőleg átmeneti, vagy turbulens áramlási tartományban kell működtetni a rendszert, amelyet magas keverési intenzitás, vagy magas recirkulációs áramlási sebesség alkalmazásával érnek el. Ennek eredményeként a membránfelület két oldalán a hőmérséklet közelít a főtömeg hőmérsékletéhez, ezzel növelve a transzmembrán hőmérsékletkülönbséget. CHERNYSHOV és munkatársai (2005) különböző statikus keverők alkalmazásának hatását vizsgálták a permeátum fluxusra AGMD elrendezés esetén. Az eredményeik azt mutatták, hogy a legkisebb statikus keverő is másfélszeresére növeli, az optimális pedig megháromszorozza a permeátum fluxus értékét. A keverők alkalmazása viszont magasabb nyomásesést okoz a rendszerben.

Permeátum belépő hőmérséklete

A permeátum hőmérsékletének növelésével a fluxus csökken, mivel a transzmembrán gőznyomáskülönbség csökken, ha a betáp hőmérséklete állandó értéken marad. Tehát permeátum oldal hőmérsékletének csökkentésével fluxus növekedés érhető el, de mivel az AGMD és az SGMD elrendezések esetén a permeátum oldali hőmérséklet elhanyagolható mértékben befolyásolja a fluxust, így érdekesebb azt a betáp oldal hőmérsékletének emelésével növelni (LAWSON és LLOYD 1997).

Közepes hőmérséklet és hőmérsékletkülönbség

Mindkét műveleti paraméter rendkívül fontos, hiszen mind a DCMD, az AGMD és az SGMD esetében is a transzmembrán gőznyomáskülönbség a membrán két oldala között fennálló hőmérsékletkülönbség hatására jön létre. Így mindkét paraméternek jelentős hatása van a permeátum fluxus nagyságára. A membrán két oldalán áramoltatott oldatok közötti hőmérsékletkülönbséggel lineárisan változik a permeátum fluxus nagysága, abban az esetben, ha az oldatok közepes hőmérsékleteit állandó értéken tartják. Állandó hőmérsékletkülönbség mellett viszont a közepes hőmérsékletek növelésével exponenciálisan nő a permeátum fluxus (RODRIGUEZ-MAROTO és MARTINEZ 2005).

Permeátum áramlási sebessége

Ez a paraméter csak a DCMD és az SGMD elrendezéseknél játszik szerepet. A permeátum áramlási sebességének növelésével növekszik a permeátum oldali hőátadási tényező, valamint csökken a hőmérséklet- és koncentrációpolarizáció, abban az esetben, ha illékony komponens van jelen a permeátum oldalon. A hőátadási tényező növekedésével a membrán felületi hőmérséklete közelít a főtömeg hőmérsékletéhez, így a transzmembrán hőmérsékletkülönbség növekszik, ami fluxus növekedéshez vezet (IZQUIERDO-GIL et al. 2008).

Gőznyomáskülönbség

Mindegyik MD elrendezés esetében általánosan elfogadott, hogy a permeátum fluxus egyenesen arányos a transzmembrán gőznyomáskülönbséggel. Az is ismeretes, hogy a permeátum fluxus és a főtömegek parciális nyomáskülönbsége között nem-lineáris összefüggés van. Viszont a transzmembrán hidrosztatikai nyomás hatása a permeátum fluxusra nem eléggé ismert és további kutatást igényel (LAWSON és LLOYD 1997).

2.4.1.4. Membránparaméterek és azok hatásai az MD permeátum fluxusára

Modulkialakítás és membrántípusok

Az MD-nél alkalmazott membránok nagy része más műveletekhez készült (pl. MF). Annak ellenére, hogy a kereskedelemben kapható számos olyan más művelethez készített membrán, amelyek megfelelnek a legtöbb MD követelménynek, mégis nagy igény mutatkozik az új kutatásokhoz illeszkedő membránok kifejlesztésére. A legújabb kutatási eredmények azt mutatják, hogy egy új ígéretes membrángenerációt sikerült kifejleszteni, amely nem csak jobb permeabilitással rendelkezik, de magasabb recirkulációs térfogatáram alkalmazásával minimalizálja a membrán nem pórusos részeinek vezetési hőveszteségét (MARTINEZ és RODRIGUEZ-MAROTO 2007/a).

AZ MD membránok általában mikroszűrő polimer membránok, készülhetnek polipropilénből (PP), polietilénből (PE), politetrafluor-eilénből (PTFE) és polivinil-difluoridból (PVDF). A modul kialakítás szempontjából lehet lap, vagy cső, de legelterjedtebb a kapillárcsöves elrendezés. A jó MD modul magas betáp és permeátum áramlási sebességet, átmeneti, vagy turbulens áramlást, alacsony nyomásesést tesz lehetővé. Mivel az MD egy nem-izotermikus művelet, így a modulok kialakításánál nem csak a jó áramlási viszonyokra, alacsony nyomásesésre kell figyelni, hanem garantálni kell az alacsony hőveszteséget és a termikus stabilitást (BOTTINO et al. 2005; TEOH et al. 2008).

Egy jó porózus MD membrán alacsony anyagátadási ellenállással, alacsony hővezetési tényezővel, jó hőstabilitással, a pórusainak magas behatolási nyomással, valamint a legtöbb betáppal szemben megfelelő kémiai ellenálló képességgel kell rendelkeznie.

Membrán vastagság

Mint más membrános műveleteknél az MD esetében is a permeátum fluxus fordítottan arányos a membrán vastagságával, amely nagy szerepet játszik az anyagátadási ellenállás nagyságában. A jó permeabilitás érdekében olyan vékony membránt kellene alkalmazni, amilyet csak lehet. A jobb hőtani hatékonyság elérése érdekében viszont, olyan vastag membránt kellene alkalmazni, amilyet csak lehet, mivel MD esetén a hőveszteség nagy része vezetéssel távozik a membrán mátrixon keresztül. Ennek az ellentmondásnak a figyelembe vételével az MD-hez optimális membránvastagság 30-60 μm között van (IMDAKM és MATSUURA 2005; KHAYET et al. 2006/a; MARTINEZ és RODRIGUEZ-MAROTO 2008).

Membrán porozitás

Az alkalmazott membránok porozitása általában 30-85% között van. A nagyobb porozitással rendelkező membránoknak nagyobb az illékony komponens elpárologtatásához szükséges felületük. Általában minél nagyobb a porozitás, annál nagyobb a permeátum fluxus. Valamint nagyobb porozitás esetén a vezetékes hőveszteség is alacsonyabb, mivel az a membrán mátrixon keresztül megy végbe, hiszen a pórusokban lévő gázok hővezetési tényezője elhanyagolható a membrán anyagához képest (IMDAKM és MATSUURA 2005; KHAYET et al. 2006/a).

Membrán pórusmérete

Az MD-nél alkalmazott membránok 0,1 és 1 μm közötti pórusmérettel rendelkeznek. A fluxus a pórusok nagyságával arányosan növekszik, valamint a permeabilitás is jobb nagy pórusméret esetén, így érdemes a lehető legnagyobb pórusméretű membránt alkalmazni. A pórusok nedvesedésének lehetősége viszont annál nagyobb, minél nagyobb a pórusméret, ezért ennek elkerülése érdekében a lehető legkisebb pórusméretű membránt kellene alkalmazni. Hasonló az ellentmondás, mint a falvastagság esetében, itt is egy optimális értéket kell megtalálni, amely megfelel az adott MD elrendezés és alkalmazás igényeinek (LAWSON és LLOYD 1997).

Pórusméret eloszlás

Az MD-nél alkalmazott membránok pórusméretének eloszlása egyenletes. Főleg a DCMD és VMD esetén a kereskedelemben kapható membránokkal mért és az egyenletes póruseloszlás alapján becsült permeátum fluxus értékek szinte megegyeznek, addig a kutatók által laborban

készített membránok esetén a két fluxus érték között jelentős eltérés van. Ez a jelenség további kutatást igényel (IMDAKM és MATSUURA 2005; LAWSON és LLOYD 1997)

Pórus kanyargósság (tortuosity)

Valamennyi porózus membrán esetében igaz, hogy azok pórusainak alakja nem egyenes, hanem többé-kevésbé kanyargós, így a rajtuk diffúzióval áthaladó molekulák is ezt a tekervényes utat követik, amely alacsonyabb fluxust eredményez, mintha a pórusok egyszerűen egyenesen haladnának át a membránon. A membrán kanyargóssága a pórusok átlagos hosszának és a membrán vastagságának a hányadosa. A permeátum fluxusa fordítottan arányos a membránvastagság és a kanyargósság szorzatával (EL-BOURAWI et al. 2006).

Az ionos bombázás módszerével készített membránok alacsony pórus kanyargósság értékkel rendelkeznek.

Membránfelület kémiaja

Általában az MD membránok csak érintkeztetési felületet biztosítanak a gáz-folyadék fázisok számára, nem befolyásolják az oldatok gőz-folyadék egyensúlyát. Elengedhetetlen viszont, hogy az alkalmazott membránok ellenállóak legyenek a betáp oldatokkal szemben. Az egyik legfontosabb követelmény a hidrofób felület a pórusok szárazon tartása érdekében. Ez a tulajdonság elérhető hidrofób anyagok alkalmazásával (PP, PE, PTFE, PVDF), valamint a membránok felületi energiájának a lehető legnagyobb mértékű lecsökkentésével (KHAYET et al. 2006/a)

Energetikai szempontból az egyik fő veszteségforrás az MD műveleteknél a membrán pórusainak nedvesedése. A pórusok nedvesedhetnek, ha a betáp elegyben felületaktív anyagok vannak jelen, valamint, ha az alkalmazott transzmembrán nyomás meghaladja a pórusok folyadék behatolási/penetrációs nyomását (LEP), mely a membránok anyagától függően más és más érték lehet, de általában 1 és 3 bar között van. A nedvesedés elkerüléséhez a membrán anyagának hidrofób tulajdonságúnak kell lennie, nagy folyadék peremszöggel és kis maximális pórusmérettel. A pórusméret szempontjából fontos megjegyezni, hogy a túl nagy pórusméret elősegítheti a nedvesedést, a túl kicsi viszont nagymértékben lecsökkenti a permeátum fluxusát.

2.4.1.5. Membrán eltömődés

A membránon alapuló szétválasztási műveleteknél nemkívánatos anyagok, kiszűrt oldott, vagy oldhatatlan részecskék felületi, vagy a pórusokban történő lerakódása csökkentheti a

membránon áthaladó permeátum fluxusát, valamint az egész folyamat hatékonyságát. Ezt a jelenséget nevezik eltömődésnek.

A membrán betáp oldali felületén kialakuló nemkívánatos réteg különféle részecskék lerakódása következtében jöhet létre. Ezek a részecskék lehetnek szuszpendált részecskék, mikrobiológiai szennyeződések (baktériumnövekedés), korróziós termékek, valamint különféle kristályos lerakódások. Bármilyen okozza is az eltömődést, megnöveli a membránpórusok nedvesedésének kockázatát, ezáltal csökkentve a hatékonyságot.

Bár a membrán eltömődés mechanizmusának megértése fontos lehet a további kutatások szempontjából – fluxus növelés – a jelenleg rendelkezésre álló irodalmi adatok alapján szerepe még nem teljesen világos. Annyi bizonyos, hogy az MD során jelentkező membrán eltömődés különbözik a hagyományos membránszűrési műveleteknél tapasztaltaktól.

GRYTA (2008) a membránfelület eltömődésének hatását vizsgálta a permeátum fluxusra és a folyamat teljesítményére különféle anyagok MD-vel történő besűrítése során. Kísérleteiben fehérje tartalmú és állott szennyvizeket, valamint különféle sóoldatokat sűrített be kapilláris polipropilén membránmodulon. A vizsgált esetek többségében különböző intenzitású felületi eltömődést tapasztalt, amely minden esetben a permeátum fluxusának csökkenését okozta. Eredményei igazolták, hogy MD esetében a membránfelület eltömődésének minden formája előfordulhat, és hatására a művelet hatékonysága 50-100 óra működést követően akár 50%-ot is csökkenhet. Ezenkívül megállapította, hogy a kialakuló lerakódott réteg két csoportra osztható, porózus és homogén (nem porózus).

Ugyancsak GRYTA (2002) vizsgálta a különféle sós és savas oldatok, csapvíz, etanol fermentációnál alkalmazott membrán bioreaktorokban lévő fermentlevek, és *Pseudomonas*, *Streptococcus faecilis* baktériumokat, valamint *Penicillium* és *Aspergillus* gombákat tartalmazó sós szennyvizek MD-vel történő besűrítése során jelentkező bioeltömődés jelenségét. A bioeltömődés a membránfelületen és a pórusokban megtelepedő és növekedő mikrobák által okozott eltömődést, fluxus csökkenést jelent. Vizsgálatait polipropilén kapillárcsöves membránmodulokon végezte. Az alkalmazott membránokból vett minták elektronmikroszkópos vizsgálatát követően azt tapasztalta, hogy a mikroorganizmusok növekedése minden esetben megfigyelhető, de mennyiségük általában korlátozott. A mikrobák nagy mértékű elszaporodásának megakadályozását az MD műveleti körülményei okozták, a viszonylag magas betáp hőmérséklet és koncentráció, valamint savtartalom. Ennek köszönhetően az MD esetében a bioeltömődés nem okoz olyan nagy mértékű hatékonyságcsökkenést, mint teszi a hagyományos transzmembrán nyomáson alapuló membránszűrési műveleteknél, mint például az UF, NF és az RO.

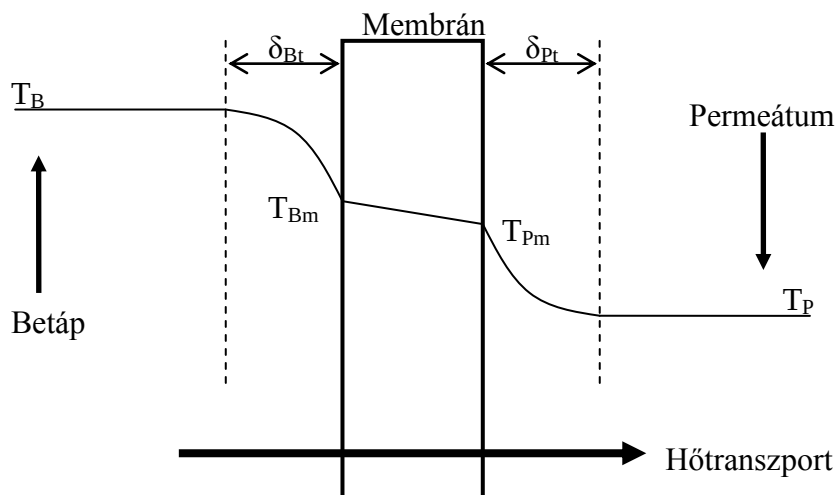
2.4.1.6. Az MD mechanizmusa

Az MD mechanizmusa alapvetően két részre bontható a hőtranszportra és az anyagtranszportra. Mindkét transzport folyamat meghatározó fontosságú a művelet hatékony működésének szempontjából. A hőtranszport a hajtóerő biztosításának és az azt csökkentő hőmérsékletpolarizáció kialakulásának szempontjából van nagy jelentősége. Az anyagtranszport az anyagátadást és az azt csökkentő koncentráció polarizáció jelenségét írja le (GRYTA és TOMASZEWSKA 1998; MARTINEZ és RODRIGUEZ-MAROTO 2007/b; PHATTARANAWIK et al. 2003; SRISURICHAN et al. 2006).

MD hőtranszport folyamatok

Az MD hőtranszport folyamatát alapvetően négy lépésre lehet felbontani (MARTINEZ-DIEZ és VAZQUEZ-GONZALEZ 1999; PHATTARANAWIK et al. 2003; QTAISHAT et al. 2008):

1. Hőátadás a betáp oldatból a membrán felületre a termikus határrétegen keresztül. (Ez összefügg a hőmérsékletpolarizációs hatással.)
2. Vezetékes hőveszteség a membránmátrixon és a pórusok légrésein keresztül.
3. Az elpárolgotatáshoz szükséges hő (látens/hasznos hő).
4. Hőátadás a membrán felületről a permeátum oldatba a permeátum oldali termikus határrétegen keresztül. (Ez is összefügg a hőmérsékletpolarizációs hatással.)



5. ábra: MD hőtranszport (PHATTARANAWIK et al. nyomán 2003)

1. Hőátadás a betáp oldali határrétegen keresztül: Mint minden műveletnél, ahol hőátadás is történik, itt is a hő a melegebb helyről áramlik a hidegebb felé. A hőmérséklet különbség határozza meg a hőáram nagyságát. A hőátadási határréteg a membrán mindkét oldalán kialakul és

lecsökkenti a főtömeg hőmérsékletét a folyadék/gáz határfelületen, amely csökkenti a hajtóerő nagyságát (5. ábra).

Az MD fluxus csökkenésének fő oka a hőmérséklet polarizáció, amely akár 80%-os csökkenést is okozhat. A termikus hőmérséklet polarizációs koefficiens (TPC) a transzmembrán hőmérséklet- és a főtömeg hőmérsékletkülönbség hányadosaként írható fel:

$$TPC = \Theta = \frac{T_{Bm} - T_{Pm}}{T_B - T_P} \quad (1)$$

ahol T_{Bm} és T_{Pm} a betáp és a permeátum oldali membránfelület hőmérséklete, T_B és T_P a betáp és permeátum főtömeg hőmérséklete.

Mivel az MD egy fázisváltozáson alapuló szétválasztási eljárás az elpárologtatáshoz szükséges hőt folyamatosan biztosítani kell a főtömegetől a membrán felületére. Ez a hőáram függ a kialakult határréteg hőátadási tényezőjétől és a membránfelület és a főtömeg közötti hőmérsékletkülönbségtől:

$$q_B = \alpha_B (T_B - T_{Bm}) \quad (2)$$

ahol α_B a betáp oldalon kialakult hőmérséklet határréteg hőátadási tényezője.

2. Vezetéssel hőátadás a membránmátrixon és a pórusok légrésein keresztül: MD esetében a vezetéssel mind a membránmátrixon, mind a pórusok légrésein keresztül eltávozott hő veszteség, így fontos annak minimalizálása, hogy ezzel is csökkenteni lehessen a hőmérséklet polarizációt és növelni a művelet hatékonyságát.

A membrán anyagán átment hőáram a következő képlettel írható le:

$$q_m = \frac{\lambda_m}{\delta_m} (T_{Bm} - T_{Pm}) \quad (3)$$

ahol λ_m a membrán anyag átlagos hővezetési tényezője és δ_m a membrán vastagsága. λ_m magában foglalja a membrán anyag és a pórusok légréseinek a hővezetési együtthatóit: $\lambda_m = \varepsilon \lambda_s (1 - \varepsilon) \lambda_g$, ahol ε a membrán porozitása, λ_s a membrán anyag hővezetési tényezője és λ_g a pórusokban lévő levegő hővezetési tényezője. Mivel a levegő hővezetési tényezője nagyságrendekkel kisebb, mint a membrán anyagé, nagy porozitású membránok használatával csökkenthető a vezetéssel hőveszteség.

3. Az elpárologtatáshoz szükséges hő: Ezt a hőáramot nevezik hatékony, vagy látens hőnek is, amely azt a hőt jelenti, ami a betáp oldat illékony komponenseinek elpárologtatásra fordítódik. A hatékony hő maximalizálható, ha minimalizáljuk a belső és külső hőveszteséget, valamint a hőmérséklet polarizációt. A hatékony hőáram a következő egyenlettel írható fel:

$$q_h = N\Delta H_v \quad (4)$$

ahol N az illékony komponens mólárama, ΔH_v az illékony komponens párolgáshője. Így a membránon átmenő teljes hőáram a hatékony hő és a veszteség összege:

$$q_{m+h} = q_m + q_h = \frac{\lambda_m}{\delta_m} (T_{Bm} - T_{Pm}) + N\Delta H_v \quad (5)$$

4. Hőátadás a membrán felületről a permeátum oldatba a permeátum oldali termikus határrétegen keresztül: A membrán felületéről a határrétegen keresztül a permeátum főtömegébe tartó hőáram is kapcsolatos a hőmérséklet polarizációval. A polarizáció miatt a membrán felületi hőmérséklete magasabb, mint a permeátum főtömegének hőmérséklete. Ez a hatás a betáp oldalhoz hasonlóan csökkenthető. AGMD-nél ez a hatás csak a permeátum oldali légrés nagyságának optimalizálásával csökkenthető.

A hőáram a következő képpen írható fel:

$$q_P = \alpha_P (T_{Pm} - T_P) \quad (6)$$

ahol α_P a permeátum oldali hőátadási tényező.

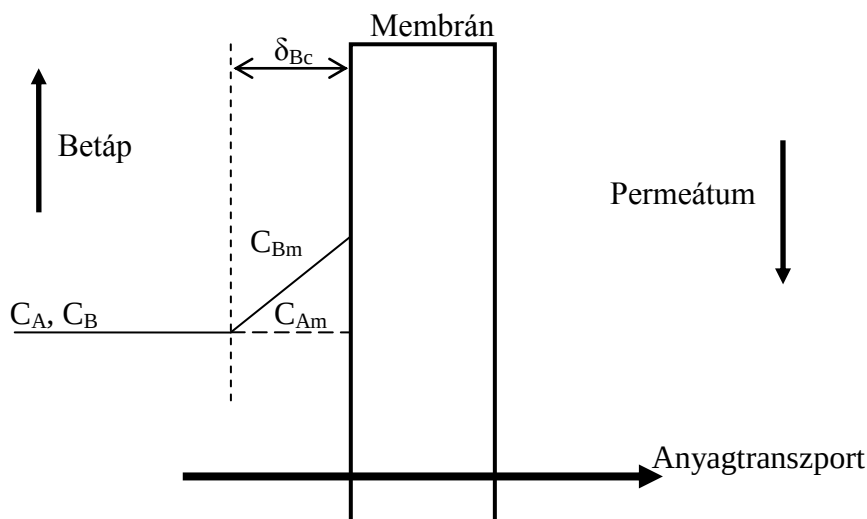
Állandósult állapotban:

$$q_B = q_{m+h} = q_P \quad (7)$$

MD anyagtranszport folyamatok

Az illékony komponensek transzportja a betáp oldatból a permeátum oldalra három lépésből áll:

1. Anyagátadás a betáp főtömegétől a membrán felületig.
2. Diffúziós anyagtranszport a pórusokon keresztül, gáz fázisban.
3. Anyagátadás a membrán felülettől a permeátum oldatba (DING et al. 2002; GRYTA et al. 1997; LAWSON és LLOYD 1997; SRISURICHAN et al. 2006).



6. ábra: MD anyagtranszport (EL-BOURAWI et al. nyomán 2006)

1. Anyagátadás a betáp oldali határrétegen keresztül: Ha egyetlen illékony komponens van jelen a betáp oldatban, akkor $C_A = C_{Am}$, vagyis nincs koncentráció különbség a főtömeg és a membrán felület között, következtetésképpen nincs koncentráció polarizáció, csak hőmérséklet polarizáció.

Ha a folyadék elegyben nem illékony komponensek is jelen vannak, akkor azok koncentrációja a membrán felületén (C_{Bm}) magasabb, mint a főtömegben (C_B). A magasabb koncentráció a membrán felületén lecsökkenti a fluxus értékét, ezt a jelenséget nevezik koncentráció polarizációnak, a membrán felület mentén kialakult vékony filmréteget pedig polarizációs rétegnek (CP), melynek vastagsága δ_{Bc} . Koncentráció polarizációs réteg csak a betáp oldalon alakul ki, mivel a permeátumban nincs jelen illékony komponens. A polarizációs réteg anyagátadási ellenállást képez az illékony komponensekkel szemben. MD esetében viszont a hőmérséklet polarizáció fluxus csökkentő hatása jóval nagyobb, mint a koncentráció polarizációé.

A koncentráció polarizációs koefficiens (CPC) értéke, amely megadja a betáp oldali anyagátadási ellenállás nagyságát a következő képlettel írható fel:

$$CPC = \frac{C_{Bm}}{C_B} \quad (8)$$

Az A illékony komponens moláris fluxusát a B nem illékony komponens polarizációs határrétegén keresztül a következő egyenlettel lehet kifejezni:

$$N_A = Ck_A \ln \left(\frac{C_B}{C_{Bm}} \right) \quad (9)$$

ahol N_A - A komponens moláris fluxusa

C - a főtömeg összkoncentrációja ($C_A + C_B$)

k_A – anyagátadási együttható a határrétegen keresztül

2. Diffúziós anyagtranszport a membránpórusokon keresztül: Az anyagtranszportot három alapmechanizmus határozza meg: a Knudsen –diffúzió (K), a Poiseuille-áramlás (P), a Molekuláris-diffúzió (M) és ezek kombinációja.

A poros-gáz (dusty-gas) modell gyakran használatos, mint általános modell a pórusokban végbemenő anyagtranszport leírására (DING et al. 2002), figyelembe véve az említett alapmechanizmusokat. Függetlenül attól, hogy melyik mechanizmus határozza meg az anyagtranszportot a moláris fluxus (N) egyenesen arányos a transzmembrán gőznyomáskülönbséggel:

$$N = D[P_{bm}(T_{bm}) - P_{pm}(T_{pm})] \quad (10)$$

ahol D - membrán desztillációs együttható, amely értékét kísérleti úton lehet meghatározni

$P_{bm}(T_{bm})$ - a gőznyomás a betáp oldali membrán felületen, amely függ a hőmérséklettől

$P_{pm}(T_{pm})$ – a gőznyomás a permeátum oldali membrán felületen

A membrán desztillációs együttható (D) függ a műveleti paraméterektől, a membrán szerkezetétől és az alkalmazott MD elrendezéstől.

2.4.2. Ozmotikus desztilláció (OD)

Az ozmotikus desztilláció, más néven ozmotikus evaporáció, vagy membrán evaporáció egy viszonylag modern eljárás, amely sikeresen alkalmazható folyékony élelmiszerek, mint például tej, gyümölcs- és zöldséglevék, instant kávé és tea, valamint nem élelmiszer jellegű vizes oldatok besűrítésére, koncentrálására. Ezzel a művelettel atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten vonhatjuk ki a vizet különböző vizes oldatokból, anélkül, hogy az oldatokban lévő értékes komponensek (pl. gyümölcslevék vitamintartalma) sérülnének. Így elkerülhető például a hőbomlás, ami a bepárlással történő besűrítésénél rendszerint előfordul (CASSANO et al. 2003, 2007/b; DEBLAY 1995; KOROKNAI et al. 2006; LEFEBVRE 1988;).

2.4.2.1. Az OD alapjai

Az ozmotikus desztilláció egy olyan anyagátadási membránművelet, ahol a hajtóerő a membrán két oldala közötti gőznyomáskülönbség. Hasonlóan a membrán desztillációhoz az OD esetében is pórusos, hidrofób polimer membránokat alkalmaznak. Az MD-től eltérően ennél a műveletnél a permeátum oldalon nem tiszta ioncserélt, vagy desztillált víz, hanem magas koncentrációjú tömény sóoldat áramlik, amely biztosítja a szükséges vízaktivitás különbséget a membrán két oldala között (BAILEY et al. 2000; BÉLAFI-BAKÓ 2002; BUI et al. 2004; CASSANO et al. 2007/a; GOSTOLI, 1999; HONGVALEERAT et al. 2008).

Az elválasztás alapja, hogy a vízmolekulák a magasabb vízaktivitású oldat felől az alacsonyabb felé vándorolnak a pórusok bejáratainál kialakult gőznyomáskülönbség hatására, így a hígabb oldat, azaz a betáp víztartalma jelentősen lecsökken. A membrán hidrofób karaktere miatt a vizes oldatok folyadékállapotban nem képesek behatolni a membránpórusokba, ezért folyadék-gőz határfelület alakul ki a pórusok bejáratainál. A nagyobb vízaktivitású oldatból a víz elpárolog, és a gőz diffúziós mechanizmussal átjut a membrán pórusain, majd lekondenzál a kisebb vízaktivitású oldatba. Tehát a membránon áthaladó vízáramot három lépésben foglalhatjuk össze: (1) a víz elpárolgása a híg oldali gőz- folyadék határfelületen; (2) a vízgőz átjutása a membrán pórusain diffúzióval; (3) a vízgőz kondenzációja a tömény oldat oldali gőz-folyadék határfelületen (BÉLAFI-BAKÓ, 2007; COUREL et al. 2000/b; MANSOURI és FANE 1999; THANEDGUNBAWORN et al. 2007/a).

Az ozmotikus desztilláció előnye, hasonlóan az MD-hez más, nagy hőigényű, hagyományos eljárásokkal szemben - mint például a bepárlás - az alacsony műveleti hőmérséklet és üzemi nyomás. Ezzel az eljárással közel szobahőmérsékleten és légköri nyomáson magas végkoncentráció érhető el. E tulajdonsága miatt az olyan hőérzékeny vegyületek, mint a vitaminok, vagy antioxidánsok megóvhatóak a hőbomlástól, ezzel magas tápértéket biztosítva a terméknek (COUREL et al. 2001; JIAO et al. 2004; PETROTOS és LAZARIDES 2001; THANEDGUNBAWORN et al. 2007/b).

2.4.2.2. Az OD alkalmazási területei

Az OD műveleti paraméterei, az alacsony hőmérséklet és atmoszférikus nyomás teszik alkalmassá olyan, legnagyobb mennyiségben vizet tartalmazó oldatok besűrítésére, ahol fontos a termékben lévő hőérzékeny anyagok megőrzése. Számos tudományos publikáció foglalkozott világszerte az OD-nak a gyümölcslelésűrítmény-gyártás során alkalmazott hagyományos, vagy vákuumbepárlás kiváltására irányuló lehetőségeivel. Bár ipari méretekben még nem került alkalmazásra, a legkülönbébb gyümölcslevekkel végzett besűrítési kísérletek eredményei a művelet alkalmazhatóságát bizonyítják.

CASSANO és DRIOLI (2007) kiwilé besűríthetőségét vizsgálták OD alkalmazásával laboratóriumi méretű Liqui-Cell[®] Extra-Flow membránmodulon. Kísérleteik során 60 w/w%-os kalcium-klorid oldat – mint ozmotikus oldat – segítségével a 9,4 °Brix kiindulási szárazanyag tartalmú gyümölcslevet 66,6 °Brix végső értékre sikerült betöményíteniük, miközben az analitikai vizsgálatok kimutatták, hogy függetlenül az elért sűrítési aránytól, az OD-nak nincs számottevő

hatása a kiwifé C-vitamin tartalmára. Ezzel szemben a hagyományos bepárlással végzett besűrités során ugyanezen végkoncentráció elérése mellett 87%-os C-vitamin csökkenést tapasztaltak.

Félüzemi méretű, 10,2 m² felületű kapillárcsöves polipropilén membránmodulon végeztek OD besűritési kísérletet VAILLANT és munkatársai (2001). Tükrösített golgotavirág gyümölcslevének besűritétheségét vizsgálták. A kezdeti 14 °Brix szárazanyag tartalomról 60 °Brix értékre sikerült betöményíteniük a gyümölcslevet 0,62 kg/(m²h) átlagos permeátum fluxus érték mellett. Érzékszervi vizsgálattal összehasonlították a friss, pasztörözéssel hőkezelt, hagyományos besűritéssel készített sűritményből, valamint OD-val készített sűritményből visszahígított gyümölcsleveket. Azt tapasztalták, hogy mindegyik vizsgált jellemző esetében szignifikánsan jobbnak bizonyult az OD-val készített sűritményből visszahígított gyümölcslékészítmény minősége, mint a hagyományos bepárlással készítetté.

RODRIGES és munkatársai (2004) camu-camu gyümölcslé koncentrálását végezték ozmotikus desztillációval. Az átlag 64 g/kg összes oldott szárazanyag tartalommal rendelkező gyümölcs esetében, 0,2 µm átlagos pórusméretű PTFE sík modulon sikeresen tudták a gyümölcslevet két lépcsőben 640 g/kg összes oldott szárazanyag tartalomig koncentrálni. A kísérletek során az átlagos fluxus 12 kg/(m²h) értéket ért el, ami kiemelkedő eredménynek tekinthető.

HONGVALEERAT és munkatársai (2008) ananászlevet koncentráltak ozmotikus desztilláció segítségével. Vizsgálataik során arra az eredményre jutottak, hogy a két oldal közötti hőmérsékletkülönbség nagy hatással van a folyamat fluxusára. A legmagasabb fluxus 35 °C-os híg oldat és 20 °C-os sűrű oldat esetén volt megfigyelhető és az átlagos fluxus értéke a különböző paraméterek mellett 2 és 13 kg/(m²h) között adódott. Vizsgálataik még arra is rámutattak, hogy a folyamat során a gyümölcslé szárazanyag tartalmának növekedésével a fluxus folyamatosan csökken.

A gyümölcslé sűritmény előállításán túl kutatások folytak az OD egyéb felhasználhatósági területei iránt is. Egyik ilyen terület az olajos oldatok besűritéthesége volt. A hagyományos hidrofób OD membránok olajos emulziók, vagy akár kis mennyiségben olajat tartalmazó oldatok besűritése során átnedvesedtek, így elveszítve hidrofób tulajdonságukat. A pórusok átnedvesedésének megakadályozására MANSOURI és FANE (1999) vékony hidrofíli polimer réteggel vonták be a vizsgált membránok betápi oldalának felületét, így lehetővé téve a besűrités megvalósíthatóságát. Két polimert, a polivinil-alkoholt (PVA) és a polihidroxi 2-etil metakrilátot (PHEMA) vizsgálták. Eredményeik azt mutatták, hogy a PVA hidrogél bevonattal a membránok tulajdonsága az alacsony olajtartalmú (1 tömeg%) oldatok hosszan tartó besűrités során nem változott számottevően, míg a magasabb 40 tömeg% olajtartalomnál jelentős fluxuscsökkenést

tapasztaltak, ami a viszkozitás nagymértékű növekedésével magyarázható. Magasabb műveleti hőmérséklet, valamint hidrodinamikusabb membránmodul kialakítás alkalmazásával a hatékonyság azonban növelhető.

XU és munkatársai (2004) ugyancsak hidrogél bevonattal óvták meg az alkalmazott kapillárcsöves PTFE membránt a különböző mennyiségű citrusolajokat tartalmazó oldatok besűrítése közben jelentkező átnedvesedéstől. Bár az alkalmazott nátrium-alginát hidrogél bevonat közel 5%-al csökkentette az OD művelet anyagátadási együtthatóját, segítségével sikeresen sűrítettek be 0,2; 0,4 és 0,8 tömeg%-os narancs-olaj és víz keverékét, anélkül, hogy a membránpórusok átnedvesedtek volna. A bevonat nélküli membránok szinte azonnal átnedvesedtek már 0,2 tömeg% narancs-olaj tartalom mellett is.

Az említett kísérletek rámutattak arra, hogy megfelelő hidrogél bevonattal ellátva a membránokat az OD alkalmas lehet olajos oldatok, emulziók besűrítésére is, amely a gyümölcslevek koncentrációja mellett a szennyvízkezelésben is ígéretes alkalmazhatóságot vetít előre.

2.4.2.3. Az ozmotikus ágens kiválasztásának szempontjai

Az ozmotikus desztilláció megvalósításához szükség van egy nagy töménységű oldatra, amely biztosítja a megfelelő hajtóerőt a membrán két oldala között. Ezt az oldatot általában egy ozmotikus ágens és víz alkotja. Az alkalmazott ozmotikus ágens legtöbbször valamilyen só. Az alkalmazott só megválasztása rendkívül fontos, mivel nem csak a művelet hajtóerejét határozza meg, hanem az egész folyamat hatásfokára is hatással van (BOWSER 2001).

A legkézenfekvőbb és ennél fogva a legáltalánosabban használt ozmotikus ágens a NaCl, vagy más néven konyhasó. Alkalmazásának előnyei, hogy nem toxikus, olcsó és könnyen hozzáférhető. Hátránya viszont, hogy nem hozható létre belőle kellően alacsony vízaktivitású oldat, valamint erősen korrozív tulajdonsága, mely megnehezíti alkalmazását. Jóval magasabb ozmotikus nyomás érhető el más sók, mint például a $MgSO_4$, $MgCl_2$, K_2HPO_4 , $KC_2H_3O_2$ és a LiCl vizes oldatával. Ezen sók oldhatósága sok esetben jobb, mint a konyhasóé, néhányuk alkalmazása az élelmiszeriparban viszont biztonságtechnikai okokból nem lehetséges (JIAO et al. 2004; KUNZ et al. 1996). Manapság a legelterjedtebben használt ozmotikus ágens a $CaCl_2$, mivel hasonlóan a NaCl-hoz nem toxikus, olcsó és könnyen hozzáférhető, előnye viszont, hogy oldhatósága magasabb és így nagyobb ozmotikus nyomású oldat készíthető belőle.

Számos kutató foglalkozott még a glicerín, polipropilén-glikol, és glicerín-só keverékek, mint alternatív ozmotikus ágensek alkalmazásával. CELERE és GOSTOLI (2004; 2005) polipropilén-glikol, glicerín és glicerín-só keverékek alkalmazhatóságát hasonlították össze a $CaCl_2$ oldat tulajdonságaival. A vizsgált paraméterek az anyagátadáshoz szükséges hajtóerő, az elérhető fluxus,

a viszkozitás, a membránpórusok behatolási nyomása, valamint az oldhatóság voltak. A számos ágens összehasonlításának eredményeként azt tapasztalták, hogy a CaCl_2 a leghatékonyabb, bár a polipropilén-glikol és a glicerín is hasonló fluxus értékeket eredményeztek, viszkozitás értékük viszont magasabb volt, valamint élelmiszeripari alkalmazásuk sem ajánlott.

Az alkalmazott ozmotikus ágens tulajdonságai mellett egy fontos, ám keveset kutatott terület a felhígult ozmotikus oldatok regenerálása, kezelése. A művelet során a betáp oldatból eltávolított víz a membránon keresztül az ozmotikus oldatba kerül, így a folyamat eredményeként két oldatot kapunk: a koncentrált terméket és egy felhígult sóoldatot, melynek regenerálása hagyományos hőtani műveletekkel igen költséges. A gazdaságos újrahasznosításra több kutató is kísérletet tett több-kevesebb sikerrel. THOMPSON és munkatársai (1991) napenergia segítségével, valamint fordított ozmózis és pervaporációs eljárással töményítették a sóoldatot a kívánt koncentrációra.

Összefoglalva az ozmotikus ágensnek a következő feltételeknek kell megfelelnie:

- ne legyen toxikus
- ne legyen korrozív
- jó oldhatóság
- vizes oldatban megfelelő felületi feszültséggel rendelkezzen
- a művelet során alkalmazott üzemi hőmérsékleten kémiaiailag stabil legyen

2.4.2.4. Az alkalmazott membrán kiválasztásának szempontjai

A legfontosabb szempont, hasonlóan az MD-hez a membrán anyagának hidrofób karakterisztikája. E tulajdonság nélkül nem valósítható meg az anyagátadási művelet. Az OD során alkalmazott membránok kiválasztásánál az elérhető legmagasabb permeátum fluxus szempontjából a következő kritériumoknak kell teljesülniük (JOHNSON et al. 1989; LEFEBVRE et al. 1987):

- 1.) A fluxus egyenesen arányos a membrán anyag porozitásával, így a lehető legnagyobb porozitású membránt érdemes választani.
- 2.) A fluxus ugyancsak arányos a pórusok átmérőjével, ezért érdemes azok értékét nagynak választani, azzal a kitételrel, hogy a túl nagy átmérő elősegítheti a membrán átnedvesedését.
- 3.) A fluxus fordítottan arányos a pórusok hosszával, így érdemes minél vékonyabb membránt választani.
- 4.) Bár fontos, hogy minél vékonyabb legyen a membrán, mégis szükséges egy bizonyos minimális vastagság a megfelelő stabilitáshoz.

Ezen kritériumok figyelembe vételével az alkalmazott membránok általánosan 0,1 és 1 μm pórusméretűek, vastagságuk 10 és 300 μm között változik és porozitásuk 70-80% (KUNZ et al.

1996). Anyagukat tekintve polimer membránok legtöbbször polipropilén (PP), polietilén (PE), politetrafluor-etilén (PTFE), vagy polivin-difluorid (PVDF). Általában lap, illetve kapillárcsöves modul formában alkalmazzák őket. Fontos kritérium ezeknél a membránoknál a jó kémiai stabilitás, mivel a membrán permeátum oldalán tömény sóoldat áramlik, amely legtöbbször korrozív tulajdonságú, így roncsolhatja annak anyagát, jelentősen lecsökkentve ezzel élettartamát (VAILLANT et al. 2001).

2.4.2.5. A műveleti paraméterek hatása az OD fluxusára

Üzemeltetési hőmérséklet

Mint minden membránszeparációs művelet esetében, az OD-nál is igaz, hogy az üzemeltetési hőmérséklet növelésével növekszik a membránon áthaladt permeátum fluxusa. Az általánosan elfogadott ökölszabály, hogy 1 °C hőmérsékletemelés ~3% fluxus növekedést eredményez. A hőmérséklet emelésének határt szab az alkalmazott membránok anyagának hőmérséklettűrése (polimer membránok), valamint a kezelt alapanyag hődegradációja.

Betáp folyadékáram koncentrációja

A betáp oldat koncentrációjának növekedésével csökken a membránon áthaladt permeátum fluxusa, mivel csökken a két oldal közötti koncentrációkülönbség, vagyis a folyamat hajtóereje.

Az ozmotikus oldat koncentrációja

OD esetében a hajtóerő nagyságát a membrán két oldalán áramoltatott oldatok koncentrációjának különbsége határozza meg. Minél töményebb, azaz minél nagyobb kezdeti koncentrációjú sóoldatot alkalmazunk, annál nagyobb hajtóerőt tudunk biztosítani. Ezáltal az ozmotikus sóoldat koncentrációja meghatározza a permeátum fluxus nagyságát.

Recirkulációs térfogatáram

Az OD folyamat során mind a betáp oldalon, mind a permeátum oldalon a recirkulációs térfogatáram növekedése csökkenti a membrán felületén kialakult koncentráció polarizációs határreget. Ennek következtében a recirkulációs térfogatáram növelésével egy bizonyos határértékig a permeátum fluxusa növelhető. Ez a határérték az áramlási viszonyoktól és a kezelt alapanyag összetételétől függ (COUREL et al. 2000/a).

2.4.2.6. Membránparaméterek és azok hatásai az OD permeátum fluxusára

OD esetében a membrán vastagság, pórusméret, pórusméret eloszlás, pórus kanyargóság és porozitás hasonlóan befolyásolja a permeátum fluxus nagyságát, mint az MD-nél. Ezen paraméterek hatását dolgozatom korábbi fejezetében már kifejtettem (lásd 2.4.1.4. fejezet), ezért itt nem kívánok velük részletesebben foglalkozni.

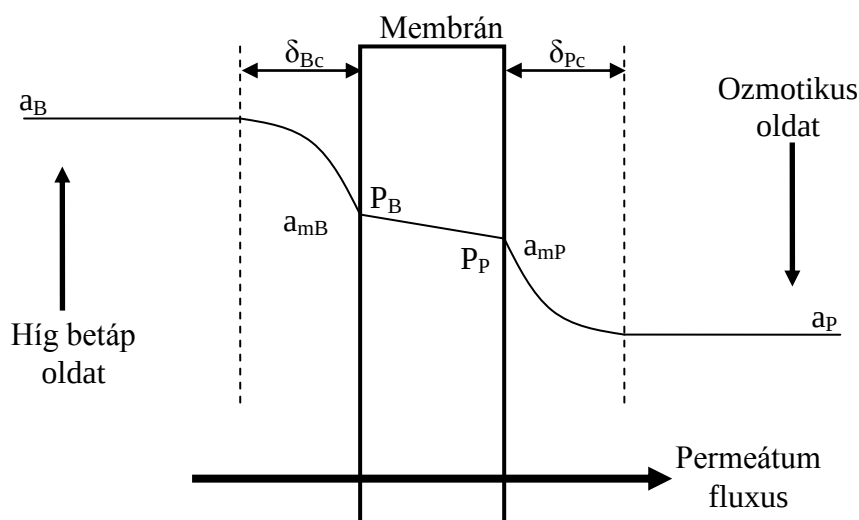
2.4.2.7. Az OD mechanizmusa

Az OD mechanizmusa két részre osztható anyagtranszportra és hőtranszportra – hasonlóan az MD-hez – azzal a különbséggel, hogy míg az MD esetében a hőtranszport folyamatoknak meghatározó szerepük van az egész művelet hatékonyságának szempontjából, addig itt nincs akkora jelentőségük, figyelembe véve, hogy az OD mindaddig izoterm folyamatnak tekinthető, míg nincs hőmérsékletkülönbség a membrán két oldala között (CELERE és GOSTOLI 2002; COUREL et al. 2000/b; GOSTOLI 1999; NAGARAJ et al. 2006; THANEDGUNBAWORN et al. 2007/a). Következésképpen nem alakul ki hőmérséklet polarizációs effektus, amely az MD művelet során nagymértékű fluxus csökkenést okozhat.

OD anyagtranszport folyamatok

Az OD anyagtranszport folyamatok alapelve a 7. ábrán látható. A vízgőz transzport mechanizmusa a hidrofób membránon keresztül három egymást követő lépésre osztható fel:

1. A víz elpárolgása a membrán pórusok bejáratánál.
2. A vízgőz diffúziós, vagy konvektív transzportja a membrán pórusokon keresztül.
3. A vízgőz kondenzációja a permeátum oldalon.



7. ábra. OD anyagtranszport (ALVES és COELHO nyomán 2002)

A hígabb betáp oldatban lévő víz membrán pórus bejáratnál történő elpárolgása koncentráció-növekedést okoz a membrán betáp oldali határfelületén, míg permeátum oldali kondenzációja az ozmotikus oldat koncentrációjának csökkenését okozza a permeátum oldali határfelületen. Ezt a jelenséget nevezzük koncentráció polarizációnak (CP), mely csökkenti a membrán két oldala közötti koncentrációkülönbség, azaz a hajtóerő nagyságát.

A két oldal között fennálló vízaktivitás különbség gőznyomás különbséget okoz, ennek következtében vízfluxus indul meg a membránon keresztül gőz formájában (J_w). A vízfluxus arányos a membrán két oldala között lévő gőznyomás különbséggel:

$$J_w = k_{mp} (P_B - P_P) \quad (11)$$

ahol k_{mp} a membrán anyagátadási együtthatója. A P_B és P_P gőznyomások kifejezhetők a membrán felületén lévő vízaktivitásokkal:

$$P_i = a_{mi} P_i^* \quad (12)$$

ahol a_{mi} jelöli a membrán felületén lévő vízaktivitást és P_i^* a tiszta víz gőznyomását. Így a (11) egyenlet a következőképpen írható fel:

$$J_w = k_{mp} (P_B^* a_{mB} - P_P^* a_{mP}) \quad (13)$$

Ha a hőmérséklet azonos mindkét oldali membrán határfelületen, akkor $P_B^* = P_P^* = P^*$, és a (13) egyenlet a következőképpen egyszerűsíthető:

$$J_w = k_{mp} P^* (a_{mB} - a_{mP}) \quad (14)$$

Mivel a membrán felületén lévő vízaktivitás nem ismeretes, a fluxust ki lehet fejezni a két oldat főtömegének a vízaktivitás különbségével ($a_B - a_P$) és a teljes anyagátadási együtthatóval K :

$$J_w = K(a_B - a_P) \quad (15)$$

Mivel két különböző diffúziós határréteg található a membrán két oldalán, azokban az anyagátadási együtthatók is különbözőek

$$J_w = k_B(a_B - a_{mB}) = k_P(a_{mP} - a_P) \quad (16)$$

ahol k_B és k_P az egyes határrétegekben lévő anyagátadási együtthatók.

Összevonva a (14) és a (16) egyenleteket, a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_B} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_P} \quad (17)$$

ahol $k_m = k_{mp} P^*$, a membrán anyagátadási együtthatója a vízaktivitás különbség függvényében kifejezve. A (17) egyenletnek megfelelően a teljes anyagátadási ellenállás ($1/K$) három ellenállás

összegéből adódik: a betáp oldali határfelület ellenállásából, a membrán ellenállásából és a permeátum oldali határfelület ellenállásából.

Ha a határréteg vastagsága nem ismeretes, akkor az egyes anyagátadási együtthatók összefüggését megkaphatjuk a Sherwood szám (Sh) segítségével is, amely a Reynolds (Re) és a Schmidt számok (Sc) függvénye (kritériális egyenletek):

$$Sh = b_1 Re^{b_2} Sc^{b_3} \quad (18)$$

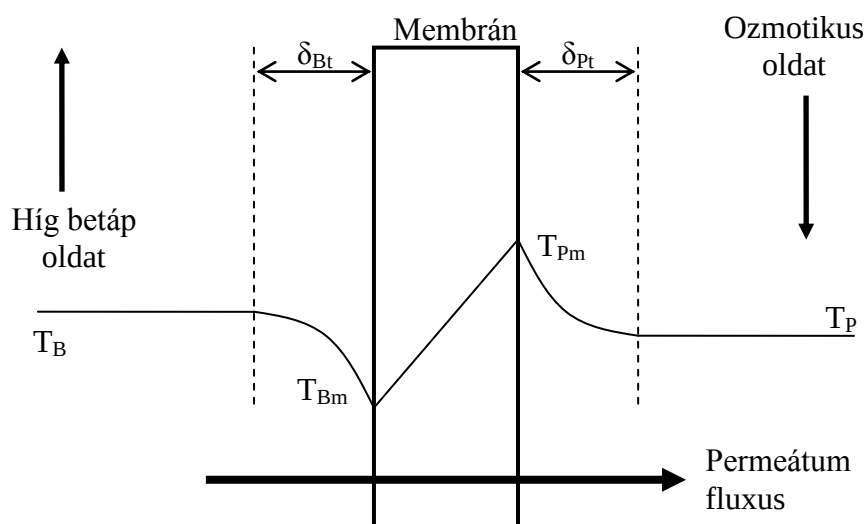
ahol

$$Sh = \frac{kd}{D_w}, \quad Re = \frac{dv\rho}{\eta}, \quad Sc = \frac{\eta}{\rho D_w} \quad (19)$$

ahol v az áramlási sebesség, d az egyenértékű átmérő, D_w a víz diffúziós tényezője, ρ az oldat sűrűsége, η az oldat dinamikus viszkozitása, b_1 , b_2 , és b_3 állandók (ALVES et al. 2002; THANEDGUNBAWORN et al. 2007/a).

OD hőtranszport folyamatok

Bár alapvetően az OD anyagtranszport művelet nem hagyhatjuk figyelmen kívül a fellépő hőtranszport folyamatokat sem. A membrán két oldalán recirkuláltatott oldatok főtömegeinek hőmérséklete megegyezik, ahogy ez a 8. ábrán is látható, a betáp oldali elpárolgás és a permeátum oldali kondenzáció viszont különbséget idéz elő a határfelületi hőmérsékletekben.



8. ábra. OD hőtranszport (THANEDGUNBAWORN et al. nyomán 2007/a)

A hőmérsékletkülönbség a membrán két határfelülete között csökkenti az azok közötti gőznyomáskülönbséget, ezáltal a hajtóerőt.

Állandósult állapotban a hőtranszport folyamat a következő egyenlettel írható le:

$$Q = U\Delta T = \alpha_B (T_B - T_{Bm}) = J\Delta H_v + \frac{\lambda_m}{\delta_m} (T_{Bm} - T_{Pm}) = \alpha_P (T_{Pm} - T_P) \quad (20)$$

ahol Q a membránon áthaladt teljes hőmennyiség, U a teljes folyamat hőátbocsátási együtthatója, J az elpárolgott illékony komponens fluxusa, ΔH_v az illékony komponens párolgáshője, α_B és α_P a betáp és a permeátum oldali határrétegek hőátadási tényezői, λ_m a membrán anyagának hővezetési tényezője, δ_m a membrán vastagsága. A folyamat hőátbocsátási együtthatója a következő összefüggéssel írható fel:

$$U = \left[\frac{1}{\alpha_B} + \frac{1}{\frac{\lambda_m}{\delta_m} + (J\Delta H_v)/\Delta T} + \frac{1}{\alpha_P} \right]^{-1} \quad (21)$$

A (20) egyenletből kifejezhető a betáp és a permeátum oldalon átmenő hőáram értéke:

$$q_B = \alpha_B (T_B - T_{Bm}) \quad (22)$$

$$q_P = \alpha_P (T_{Pm} - T_P) \quad (23)$$

A membránon áthaladó hőáram pedig a következőképpen írható fel:

$$q_m = J\Delta H_v + \frac{\lambda_m}{\delta_m} (T_{Bm} - T_{Pm}) \quad (24)$$

ahol a $J\Delta H_v$ a konvektív hőáramot, a $\frac{\lambda_m}{\delta_m} (T_{Bm} - T_{Pm})$ a membrán anyagán vezetéssel átment hőáramot jelenti.

Állandósult állapotban:

$$q_B = q_m = q_P \quad (25)$$

A membrán felületi hőmérsékletei T_{Bm} és T_{Pm} a (20) egyenletből kifejezhetőek:

$$T_{Bm} = \frac{\frac{\lambda_m}{\delta_m} \left[T_P + \left(\frac{\alpha_P}{\alpha_B} \right) T_B \right] + \alpha_B T_B - J\Delta H_v}{\frac{\lambda_m}{\delta_m} + \alpha_B \left(1 + \frac{\lambda_m}{\delta_m} / \alpha_P \right)} \quad (26)$$

$$T_{pm} = \frac{\frac{\lambda_m}{\delta_m} \left[T_P + \left(\frac{\alpha_P}{\alpha_B} \right) T_B \right] + \alpha_P T_P - J \Delta H_v}{\frac{\lambda_m}{\delta_m} + \alpha_P \left(1 + \frac{\lambda_m}{\delta_m} / \alpha_B \right)} \quad (27)$$

A folyadékoldali határrétegek hőátadási tényezőinek (α_B és α_P) értékei empirikus összefüggések és dimenziómentes számok segítségével határozható meg. Ezek a dimenziómentes számok a Nusselt (Nu), a Reynolds (Re) és a Prandtl (Pr) szám, a rájuk felírható kritériális egyenletek a következők:

$$Nu = e_1 Re^{e_2} Pr^{e_3} \left(\frac{\eta^f}{\eta^m} \right)^{e_4} \quad (28)$$

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \quad (29)$$

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (30)$$

ahol η^f és η^m az oldat dinamikai viszkozitása a főtömegben és a határrétegben, e_1 , e_2 , e_3 és e_4 állandók, λ hővezetési tényező és c_p fajhő (COUREL et al. 2000/b; GOSTOLI 1999; THANEDGUNBAWORN et al. 2007/a).

3. Célkítűzések

Kísérleteim során céloom elsősorban a fekete- és piros ribiszke, a málna és a fekete bodza membrán- és ozmotikus desztillációval történő besűrítése során tapasztalt fluxus értékek, valamint az elérhető szárazanyag tartalom vizsgálata volt. Modelloldatok segítségével vizsgáltam a műveleti paraméterek hatásait és a műveletek összehasonlíthatóságát. Valamint különféle analitikai és érzékszervi vizsgálatokat végeztem az eredeti és koncentrált levek fizikai és kémiai tulajdonságainak összehasonlítása érdekében.

A modellezés során főként a két művelet összehasonlíthatóságát és a műveleti paraméterek hatását vizsgáltam kísérletterves mérések segítségével. Fontos célomnak tekintem mindkét művelet gazdaságossági vizsgálatát.

Kísérleteimben a következő részcélokat igyekeztem megvalósítani:

a) Műveleti paraméterek hatása az MD és OD esetében - modelloldatokkal

- különböző koncentrációjú modelloldatok besűríthetőségének vizsgálata
- a műveleti paraméterek hatásainak vizsgálata kísérletterv segítségével

b) Kísérletek gyümölcslevekkel

- mind a négyfajta bogyós gyümölcs levének besűrítése membrán- és ozmotikus desztillációval
- a gyümölcslevek fizikokémiai tulajdonságainak, valamint a műveleti paraméterek hatásának vizsgálata a fluxusra és az elérhető szárazanyag tartalomra

c) Félüzemi méretű besűrítési kísérletek gyümölcslevekkel

- félüzemi méretű megvalósíthatóság vizsgálata
- a léptéknövelés során tapasztalható fluxusok és koncentrációk vizsgálata

d) MD és OD matematikai modellezése

- a besűrítési kísérletek során tapasztalt permeátum fluxus modellezése és jellemzése időállandók segítségével
- sűrítmény koncentráció modellezése
- regressziós modell felállítása a műveleti paraméterek hatásainak leírására

e) Gazdaságossági elemzés

- a vizsgált bogyós gyümölcslevek membrán- és ozmotikus desztillációval történő besűrítésének gazdaságossági vizsgálata, üzemi méretű megvalósítás költségbeclése

4. Anyagok és módszerek

4.1. Laboratóriumi méretű modellkísérletek

A modelloldattal végzett kísérletek arra szolgáltak, hogy megvizsgáljam az általam használt berendezés, azon belül is főleg a membránmodul alkalmazhatóságát nem illékony komponenseket tartalmazó vizes oldatok magas szárazanyag tartalomig történő besűrítésére. Megvizsgáltam, hogy mekkora végkoncentrációt lehet elérni modelloldat betöményítése során. Ezt követően mind az MD, mind az OD esetében három különböző műveleti paraméter hatását vizsgáltam a permeátum fluxusára.

4.1.1. Modellkísérleteknél felhasznált anyagok

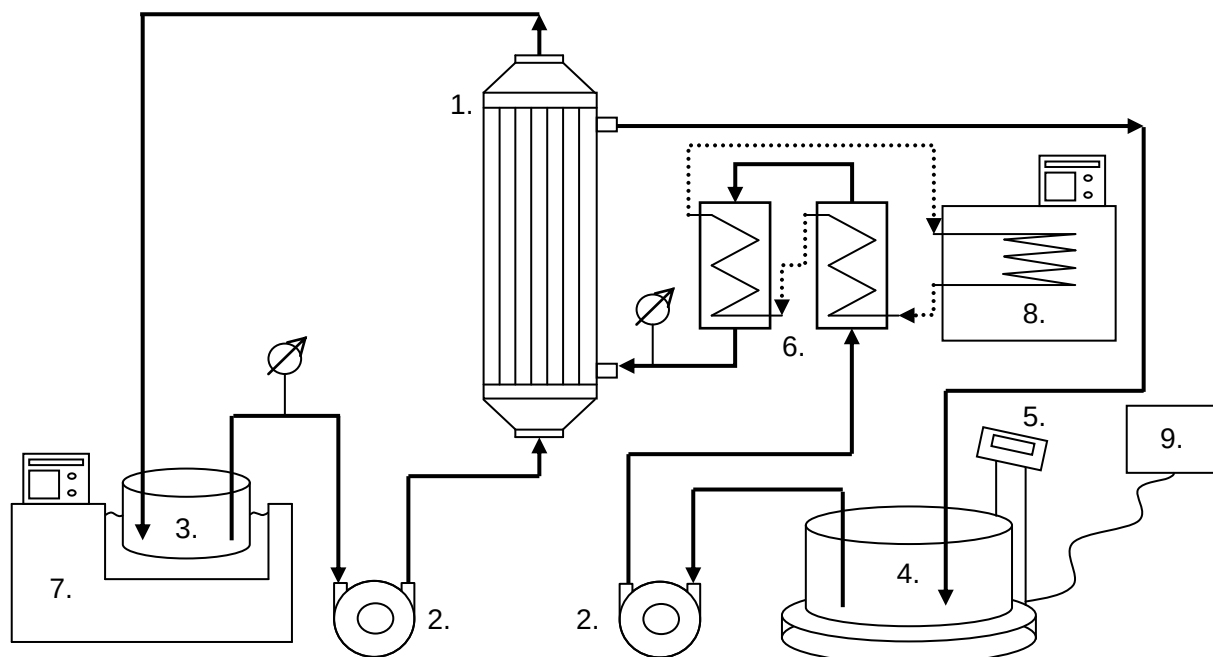
A modellkísérletekhez a következő anyagokat használtam:

- Ioncserélt víz: modelloldat elkészítéséhez, berendezés mosásához. MD esetében ioncserélt víz recirkulált a hideg oldalon, biztosítva a megfelelő hőmérsékletkülönbséget a membrán két oldala között.
- Modelloldat: kereskedelmi kristálycukor ioncserélt vízben oldva. Koncentrációja 20 és 26 °Brix között változott, ezzel modelleztem a tükrösített és elősűrített gyümölcsleveket.
- Magas koncentrációjú sóoldat: puriss tisztaságú, kristályos $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (REANAL Finomvegyszergyár Zrt.) és ioncserélt víz oldata. Koncentrációja 65-70 m/m%. OD esetében ez biztosította a művelethez szükséges hajtóerőt (koncentrációkülönbséget a membrán két oldala között).

4.1.2. A laborméretű berendezés jellemzői

Mindkét művelet esetében ugyanazt a laboratóriumi méretű berendezést használtam, a kísérleteket mind az MD, mind pedig az OD esetében ugyanazon a membrán modulon végeztem. A besűrítendő modelloldat kívánt hőmérsékletét vízfürdővel, míg a permeátum oldal hőmérsékletét hőcserélőkkel biztosítottam. A vízfürdő alkalmazásával lecsökkent a berendezés modelloldat oldali holttere, így csökkentve a művelet elvégzéséhez szükséges időt.

A berendezés felépítését a 9. ábra szemlélteti, fényképe a 10. ábrán látható.



9. ábra. Laboratóriumi MD és OD berendezés folyamatvázlata: 1. modul, 2. perisztaltikus laborszivattyúk, 3. modelloldat, 4. ioncserélt víz (MD)/ CaCl_2 oldat (OD), 5. digitális mérleg, 6. hőcserélők, 7. fűtő termosztát, 8. hűtő termosztát, 9. személyi számítógép



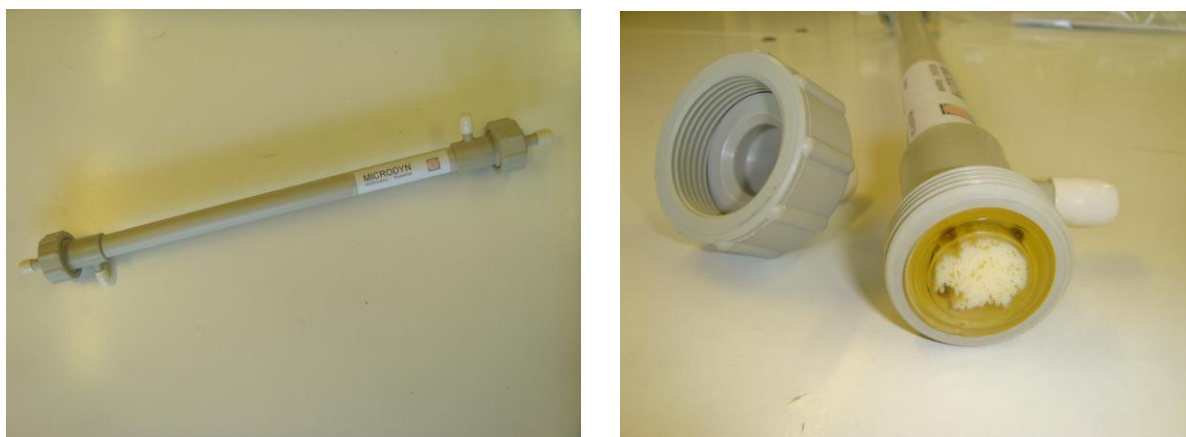
10. ábra. Laboratóriumi MD/OD berendezés fényképe

A mérések kezdetekor mind a modelloldatot (400 g), mind a permeátum oldatot (2000 g) – amely ioncserélt víz, vagy tömény sóoldat – a kívánt hőmérsékletre temperáltam. Majd azonos térfogatáram mellett, perisztaltikus szivattyúk segítségével keringtettem őket a rendszerben. Fontos, hogy ne alakuljon ki nyomáskülönbség a membrán két oldala között, mert az a pórusok

nedvesedéséhez vezethet, valamint fluxuscsökkenést is okozhat. A betáp oldatból eltávozott permeátum mennyiségét digitális mérleggel mértem és számítógéppel regisztráltam.

4.1.3. Az alkalmazott membrán jellemzői

Mindkét művelet esetében ugyanazt a kapilláris csöves membrán modult használtam. A modulban egy MYCRODYN gyártmányú, 020 CP 2N típusú, hidrofób, mikroszűrő membrán található. A modul 40 db polipropilén kapillárisból áll, melyek külső átmérője 2,8 mm, falvastagságuk 0,5 mm. A membrán átlagos pórusmérete 0,2 μm , hasznos felülete 0,1 m^2 (11. ábra).



11. ábra. Az alkalmazott MYCRODYN 020 CP 2N kapillárcsöves membrán modul

A modulban található membrán legfontosabb jellemzője felületének hidrofób tulajdonsága, amely megakadályozza, hogy folyadék hatoljon be a pórusokba, így biztosítva, hogy azokon csak az illékonyabb komponens, vagy komponensek molekulái juthassanak át az egyik oldalról a másikra pára formában, a kialakult gőznyomáskülönbség hatására.

Az alkalmazott pórusméret (0,2 μm) optimálisnak tekinthető. A kisebb pórusméret lecsökkenti a permeátum fluxust, a nagyobb esetében viszont megnő a nedvesedés kockázata (ALVES és COELHO 2006; GRYTA 2008; LAWSON és LLOYD 1997; PETROTOS és LAZARIDES 2001).

4.1.4. A laborméretű kísérletterv és annak kiértékelésének leírása

A különböző műveleti paraméterek hatásainak vizsgálatához 2^p típusú kísérlettervet készítettem, hogy azok eredményeit statisztikai módszerekkel is kielemezhessem. A vizsgált paraméterek mindkét művelet esetében a recirkulációs térfogatáram (Q_{rec}), a betáp koncentráció (C_B), valamint MD esetében az alkalmazott hőmérsékletkülönbség (ΔT), OD esetében az üzemi hőmérséklet (T). Három paraméter esetén ez tizenegy mérési pontot jelent; nyolcat a szélső értékek

különböző kombinációival és három ismétlést a középpontban. A recirkulációs térfogatáram értékei 20 L/h, 30 L/h és 40 L/h voltak. A modelloldat legkisebb kezdeti koncentrációja 20 °Brix, a középső érték 23 °Brix, a legmagasabb pedig 26 °Brix volt. A hőmérséklet különbség értékei MD esetén 10 °C, 15 °C és 20 °C voltak, OD esetén az üzemi hőmérséklet minimum értéke 20 °C, maximum értéke 40 °C, középértéke 30 °C volt.

A műveleti paraméterek értékeit a 4. táblázat foglalja össze, a kísérletterv menetét az 5. táblázat mutatja be.

4. táblázat. 2^P típusú kísérletterv paramétereinek értékei

Normált paraméter	Q _{rec} (L/h)	C _B (°Brix)	ΔT (°C) (MD)	T (°C) (OD)
-	20	20	10	20
+	40	26	20	40
0	30	23	15	30

5. táblázat. 2^P típusú kísérletterv

Mérések száma	Q _{rec} (L/h)	C _B (°Brix)	ΔT/T (°C)
1.	+	+	+
2.	+	+	-
3.	+	-	-
4.	-	+	+
5.	-	-	+
6.	-	+	-
7.	+	-	+
8.	-	-	-
9.	0	0	0
10.	0	0	0
11.	0	0	0

Az összehasonlíthatóság érdekében minden kísérletet addig végeztem, míg a modelloldat koncentrációja el nem érte az 50 °Brix értéket.

A 2^P típusú kísérletterv alapján elvégzett mérések eredményeinek kiértékelésére regressziós elemzést alkalmaztam. A regressziós elemzés lehetővé teszi a vizsgált faktorok (műveleti paraméterek) hatásának modellezését a vizsgált értéktartományon belül. A regressziós elemzés nem

csak az egyes faktorok főhatását, hanem azok kölcsönhatását, vagy más néven együttes hatását is figyelembe veszi (ún. interakciós hatás).

A hatások vizsgálatához variancia analízist (ANOVA = ANalysis Of Variance) is elvégeztem, mely lehetővé teszi a faktorszintek váltása következtében előállt szórásnak és a kísérlet szórásának az összehasonlítását. Ennek segítségével meghatározható, hogy az egyszerű hatásszámítással kimutatott főhatások és kölcsönhatások a faktorok és kombinációik tényleges befolyását mutatják-e, vagy egyszerűen csak a véletlen változékonyságnak tudhatóak be. A kapott eredmények kiértékeléséhez Pareto- és felszíndiagramokat is alkalmaztam (KEMÉNY és DEÁK 2000).

4.2. Gyümölcslevek besűrítési kísérletei

A modelloldatos kísérleteket követően bogyós gyümölcslevekkel végeztem méréseket. Az itt alkalmazott műveleti paraméter értékeket a modelloldatokkal végzett kísérletek eredményei alapján határoztam meg. A kísérleteket laboratóriumi és félüzemi méretben is elvégeztem.

4.2.1. Laboratóriumi mérések

A besűrítési kísérleteket ugyanazon a berendezésen végeztem, mint a modellkísérleteket, azzal a különbséggel, hogy minden esetben a maximálisan elérhető szárazanyag tartalomig töményítettem a leveket.

A mérések menete is hasonló volt az előzetes modelloldatos kísérletekéhez: a hasonló mennyiségű gyümölcsleveket (300-500 g), valamint az ioncserélt vizet, vagy sóoldatot (2000-2500 g) a kívánt hőmérséklet értékre állítottam be, majd a perisztaltikus szivattyúk segítségével, nyomáskülönbség nélkül áramoltattam a membrán két oldalán. A gyümölcslé a kapillárisokban, a permeátum a köpenytérben áramlott. A permeátum oldali növekményt mérleggel mértem és regisztráltam.

4.2.1.1. Felhasznált anyagok

A laborméretű gyümölcslé sűrítési kísérletekhez a következő anyagokat használtam:

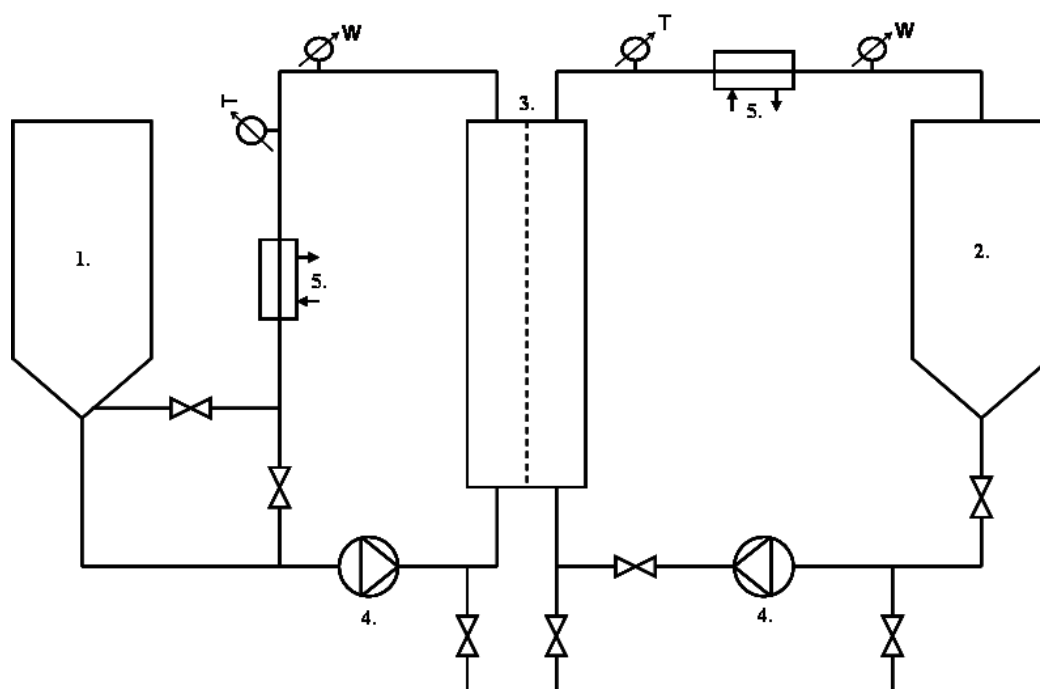
- Ioncserélt víz: a berendezés mosásához, valamint a permeátum oldal biztosításához MD esetében.
- Magas koncentrációjú sóoldat: puriss tisztaságú, kristályos $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (REANAL Finomvegyszergyár Zrt.) és ioncserélt víz oldata. Koncentrációja 65-70 m/m%, hasonlóan a modellkísérleteknél alkalmazott koncentrációhoz.
- Gyümölcslevek: a vizsgált bogyós gyümölcsök a következők voltak

- Fekete ribizli (*Titania*)
- Piros ribizli (*Jonkheer van Tets*)
- Málna (*Glen Ample*)
- Fekete bodza (*Haschberg*)

A gyümölcsleveket a legtöbb esetben előkezelt állapotban kaptam. A besűrítést minden esetben megelőzőtt egy mikro-, vagy ultraszűréssel végzett tükrösítési és csíráatlanítási lépés, amely elengedhetetlen a berendezés megfelelő működéséhez. Ezen felül sok esetben további nanoszűréssel, vagy fordított ozmózissal történő elősűrítés is történt, amely megnövelte a gyümölcslevek szárazanyag tartalmát a modelloldattal végzett kísérleteknél alkalmazott 20-26 °Brix értékek közé.

4.2.2. Félüzemi mérések

A félüzemi méretű méréseket a Fitomark '94 Kft. tolcsvai telephelyén végeztem egy az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek tanszék által tervezett és a Hidrofilt Kft. által elkészített berendezésen, mely alkalmas mindkét anyagátadási művelet elvégzésére. A berendezés folyamatvázlatát a 12. ábra szemlélteti, fényképe a 13. ábrán látható.



12. ábra. Félüzemi MD és OD berendezés folyamatvázlata: 1. betáp tartály, 2. permeátum tartály, 3. membrán modul, 4. szállító szivattyú, 5. hőcserélő

A tolcsvai telephelyen nem volt megoldható a berendezés megfelelő hűtése, vagyis az MD művelethez szükséges hidegenergia megfelelő mennyiségű biztosítása. Ennek köszönhetően félüzemi méretben csak az OD művelet megvalósíthatóságát vizsgáltam.

A mérések kezdetekor a táptartályokba töltött gyümölcslevet és sóoldatot elkezdtem keringtetni a membrán két oldalán a szállítószivattyúk segítségével, 3 m³/h értékkel. A méréseket 30 °C-on végeztem. Magasabb hőmérsékletnek nem akartam kitenni a gyümölcslevet, alacsonyabbra pedig nem volt lehetőségem. A mérések során regisztráltam a tartályok szintváltozásait.

Mivel mindkét betáp tartály ugyanakkora volt, a sóoldat gyümölcsléhez viszonyított többszörös mennyiségét úgy biztosítottam, hogy külső tartályba készítettem további CaCl₂ oldatot és bizonyos időközönként lecseréltem a berendezésben lévővel.



13. ábra. Félüzemi MD és OD berendezés fényképe

4.2.2.1. Felhasznált anyagok

A félüzemi mérések során a következő anyagokat használtam:

- Csapvíz: a berendezés mosásához, öblítéshez
- Sóoldat: 77-80 % tisztaságú, kristályos CaCl₂·2H₂O (CASO FCC SOLVAY) és csapvíz oldata. Koncentrációja 60 m/m%. Mennyisége mérésenként 220-230 liter.
- Gyümölcslé: A félüzemi méretű berendezés megfelelő működéséhez szükséges minimális mennyiség 100 liter. A vizsgált gyümölcslevek közül csak a feketeribizliből állt rendelkezésre ekkora mennyiség, amit a Fitomark '94 Kft. biztosított számomra.

A levet előzőleg egy 100 µm pórusméretű zsákszűrővel tükrösítettem, majd egy RO berendezéssel elősűrítettem.

4.2.2.2. Az alkalmazott membrán jellemzői

A berendezésben egy 10 m² aktív felületű (MD 150 CS 2N, MICRODYN) membránmodul található. A modulban 1800 db polipropilén kapilláris helyezkedik el, melyek külső átmérője 2,8 mm, falvastagságuk 0,5 mm. A modulban található hidrofób mikroszűrő membrán pórusmérete 0,2 µm.

4.3. Mosási és tisztítási műveletek

Az alkalmazott membrán hidrofób tulajdonságának köszönhetően a pórusok eltömődése minimális mindkét művelet során, viszont a felületén MD esetében csak a betáp, míg OD esetében mindkét oldalon kialakul egy-egy vékony filmréteg, amely koncentráció polarizációt okoz, így csökkentve a permeátum fluxus értékét. Minden egyes kísérletet követően a berendezéseket ki kellett öblíteni, majd mosni, hogy eltávolítsuk belőlük a kezelt oldatok maradványait, valamint, hogy megszabaduljunk a kialakult polarizációs rétegektől.

Mind laboratóriumi, mind pedig félüzemi méretben a kísérletek befejeztével egy 5 lépéses mosási műveletet végeztem. Az első lépés a berendezések öblítése volt, labor méretben ioncserélt vízzel, félüzemi méretben csapvízzel. Ezt követte egy lúgos, majd savas mosás, valamint a kettő között egy újabb öblítés. A végső ötödik lépés egy utolsó, hosszabb öblítési ciklus volt. A mosási lépéseket, a felhasznált anyagokat, valamint az egyes lépések időtartamát a 6. és 7. táblázat tartalmazza.

6. táblázat. Laboratóriumi méretű kísérletek mosási művelete

Mosási lépések	Művelet	Felhasznált anyagok	Időtartam (perc)
1.	Öblítés	Ioncserélt víz	5-10
2.	Lúgos mosás	2 m/m% NaOH oldat	30
3.	Öblítés	Ioncserélt víz	5-10
4.	Savas mosás	2 m/m% citromsav oldat	30
5.	Öblítés	Ioncserélt víz	15-30

OD esetében a membrán mindkét oldalát mostam. Az MD méréseket követően csak a betáp oldalt mostam a fent leírt módon, mivel a permeátum oldalon nem alakult ki polarizációs réteg. Ott a mosási ciklus alatt folyamatosan friss ioncserélt vizet keringtettem.

7. táblázat. Félüzemi mosási művelet

Mosási lépések	Művelet	Felhasznált anyagok	Időtartam (perc)
1.	Öblítés	Csapvíz	30
2.	Lúgos mosás	0,1 m/m% HC-L 500 oldat	60
3.	Öblítés	Csapvíz	15
4.	Savas mosás	0,1 m/m% HC-DPE oldat	60
5.	Öblítés	Csapvíz	30

A HC-L 500 egy lúgos kémhatású borászati tisztító és fertőtlenítő szer, melynek fő összetevője a NaOH (>30 %). A HC-DPE egy peracet sav alapú savas kémhatású borászati tisztítószer, mely alacsony koncentrációra hígítva alkalmas a berendezés és a membrán felületének tisztítására.

A berendezéseket két mérés között ioncserélt vízzel töltöttem fel, hogy megóvjam a membránokat a kiszáradástól. Hosszabb idejű pihentetés esetén az ioncserélt vizet cserélni kell a mikrobiológiai fertőzések elkerülése végett.

4.4. Analitikai vizsgálatok

A kísérletek előtt és azok után analitikai vizsgálatokat végeztem, hogy megvizsgáljam a besűrítés hatását a gyümölcslevek fizikai és beltartalmi tényezőire, azok mennyiségének változására. A vizsgált paraméterek a következők voltak:

Vízoldható szárazanyag tartalom: Minden egyes kísérlet során mértem a modelloldatokat, valamint a gyümölcslevek vízoldható szárazanyag tartalmát, labor- és félüzemi méretben egyaránt. A vízoldható szárazanyag tartalmát a Magyar Élelmiszerkönyv 3-1-558/93 előírásai szerint határoztam meg. A méréseket egy ATAGO PAL- α kézi refraktométerrel végeztem, melynek méréstartománya 0-85 °Brix volt.

Sűrűség: Vizsgáltam az oldatok sűrűségének változását a besűrítési kísérletek során. Ehhez egy Anton Paar DMA 4500 típusú precíziós sűrűségmérőt használtam, mely rezgő U-csöves módszerrel

határozza meg a folyadék oldatok sűrűségét (ISO 15212-1:1998). A berendezés 20 °C-on 5 tizedes pontossággal adja meg a vizsgált minták sűrűségét.

Titrálható savtartalom: Vizsgáltam a gyümölcslevek savtartalmát és annak változását a mérések során. Az összes sav tartalmat titrimetriás módszer segítségével határoztam meg (MSZ 3619-1983). A mintákból ioncserélt víz hozzáadásával 50-szeres hígítást készítettem, majd 0,1 N NaOH oldat és brómtimol-kék indikátor hozzáadásával titáltam azokat. A citromsavra kifejezett százalékos eredményt a NaOH fogyásából, valamint a hígítási arányból kaptam meg.

Antocianin tartalom: Az antocianin tartalmat egy Milton Roy SPECTRONIC GENESYS spektrofotométerrel határoztam meg. A mintákból egy pH=1 és egy pH=4,5 puffer oldat hozzáadásával 250-szeres hígításokat készítettem, melyek abszorbancia értékét 517 és 700 nm-en mértem. Az antocianin tartalmat az abszorbancia és a hígítási faktor segítségével határoztam meg (CEVALLOS-CASALS és CISNEROS-ZEVALLOS 2003, GIUSTI et al. 2000).

Összes fenol tartalom: A gyümölcslé minták összes fenol-tartalmát galluszsavra vonatkoztatva határoztam meg spektrofotometriás módszerrel. A következő reagenseket használtam: metil-alkohol és desztillált víz 4:1 arányú keveréke, Folin-Ciocalteu fenol reagens 10-szeres hígítása, 0,7 M-os Na₂CO₃ oldat, 0,3 M-os galluszsav oldat. A mérések előtt galluszsavval kalibrációs görbét készítettem.

A minták össztérfogata 2500 µl, mely 1250 µl Folin-Ciocalteu reagensből, 240 µl metil-alkohol desztillált víz elegyből, 10 µl mintából állt, amelyhez 1 perc elteltével 1000 µl Na₂CO₃ oldatot adtam. A mintát ezután 5 percre 50 °C-os vízfürdőbe helyeztem, majd 760 nm hullámhosszon megmértem az abszorbanciáját. A mért abszorbancia értékekből a kalibrációs görbe segítségével határoztam meg az összes fenol tartalmat (SINGLETON és ROSSI 1965).

Cukortartalom: Glükóz és fruktóz tartalmat vizsgáltam a gyümölcslé mintákban. A mintákból ioncserélt vízzel 3-szoros hígítást készítettem, majd a színösszetevőket egy Chromafix C18 kazettán (Machery-Nagel) eltávolítottam, végül egy 0,45 µm pórusméretű mikroszűrést követően 20 µl mintát injektáltam egy automata mintaadagolóval ellátott HPLC berendezésbe (Shimadzu LC-20AD). A berendezés egy Inertsil NH₂ oszloppal volt szerelve (GL Sciences Inc.) Az oszlop hőmérséklet 40 °C, az eluens acetonitril (ACN) és víz oldata volt. Az alkalmazott recirkulációs térfogatáramot 1,4 ml/perc értékre állítottam. A cukortartalmat egy törésmutató (RI) detektorral (Shimadzu RID-10A) határoztam meg.

Szerves sav tartalom: Meghatároztam a gyümölcsle minták citrom és almasav tartalmát. Ehhez a mintákból ioncserélt víz hozzáadásával 19-szeres hígítást készítettem, majd egy 0,2 µm pórusméretű mikroszűrő membránon átszűrve 20 µl mintát az automata mintaadagolóval ellátott HPLC berendezésbe (Shimadzu LC-20AD) injektáltam. A berendezés egy Nucleodur 100-5 C18 (Machery-Nagel) oszloppal volt szerelve. Az oszlophőmérséklet 30 °C, az eluens 2 % KH_2PO_4 , 0,05 % Na_2SO_4 és víz oldata volt, 2,3 pH-ját H_3PO_4 hozzáadásával állítottam be. Az alkalmazott recirkulációs térfogatáram 0,9 ml/perc volt. A savtartalmat egy PDA detektor (Shimadzu SPD-20A) segítségével határoztam meg 214 nm hullámhosszon.

Érzékszervi minősítés: Érzékszervi minősítést végeztem a nyers, az előkezelt, valamint az OD-val besűrített gyümölcslevek szín, íz és illat tulajdonságainak összehasonlítására. A vizsgálatokat a Budapesti Corvinus Egyetem Érzékszervi Minősítő Laboratóriumában független bírálók végezték (ISO 8589:1988). Az eredmények feldolgozása speciális szoftver segítségével történt (KOKAI et al. 2002).

5. Eredmények

5.1. Modelloldatos kísérletek eredményei

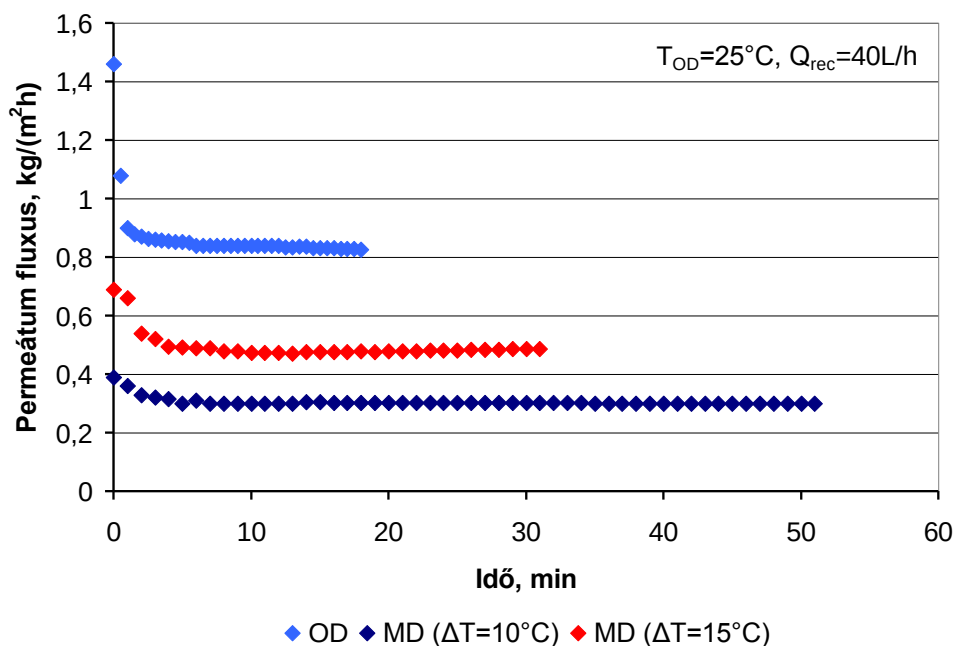
Vizsgálataim első felében modelloldatok besűrítésével foglalkoztam. Laboratóriumi méretben vizsgáltam a membránon áthaladt permeátum fluxusát, az elérhető legnagyobb végkoncentrációt, valamint a műveleti paraméterek hatását, mindkét művelet esetében. Azért esett a választásom a cukoroldatra, mint modelloldatra, mert a továbbiakban vizsgált gyümölcslevek fő összetevői is a víz és a cukor, így a modelloldat jól szemlélteti azok várható viselkedését a besűrítések során.

A tanulmányozott szakirodalom alapján a recirkulációs térfogatáram, a betáp oldat kezdeti koncentrációja, valamint MD esetében az alkalmazott hőmérsékletkülönbség, OD esetében az üzemi hőmérséklet van hatással a műveletek során kialakuló permeátum fluxusokra. Az említett paraméterek hatását viszont nem írják le pontosan az általam vizsgált tartományon belül.

5.1.1. Vízfűzés kísérletek

Az összeállított laboratóriumi méretű berendezés alkalmazhatóságának vizsgálatához vízfűzés méréseket végeztem, melyek során a betáp oldalon ioncserélt vizet áramoltattam és mértem a membránon áthaladt permeátum fluxus nagyságát. Az eredményeket a 14. ábra szemlélteti. Mindkét művelet esetén 25 g permeátumot vettem el a betáp oldalról. Az ábrán két különböző hőmérsékletkülönbség mellett felvett MD vízfűzés és egy 25 °C-on végzett OD vízfűzés értékei láthatóak az idő függvényében. Megállapítható, hogy a berendezés alkalmas mindkét művelet végrehajtásához. Megfigyelhető, hogy MD esetében az alkalmazott hőmérsékletkülönbség nagymértékben befolyásolja a fluxus nagyságát, valamint az egységnyi mennyiségű permeátum elvételéhez szükséges időt. 15 °C hőmérsékletkülönbség mellett 0,48 - 0,49 kg/(m²h), 10 °C mellett 0,3 kg/(m²h) volt a permeátum fluxus értéke.

Az OD görbén megfigyelhető, hogy a permeátum fluxus értéke gyorsan beáll egy közel állandósult állapotra és a mérés végéig csekély mértékben csökken, ami a sóoldat hígulásával magyarázható. A tapasztalt fluxus 0,8 - 0,9 kg/(m²h) érték között volt.



14. ábra. MD és OD vízfluxus mérések

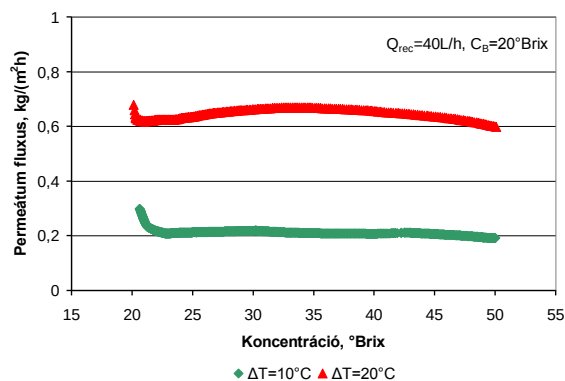
5.1.2. Műveleti paraméterek hatása az MD permeátum fluxusára

A műveleti paraméterek hatását kísérletterv alapján végzett modelloldatos besűrítési mérésekkel vizsgáltam. A három vizsgált paraméter az alkalmazott hőmérsékletkülönbség (ΔT), a recirkulációs térfogatáram (Q_{rec}), és a betáp kezdeti koncentráció (C_B). A műveleti paraméterek értékeit, valamint a kísérletek elvégzésének menetét az anyagok és módszerek fejezetben ismerttettem.

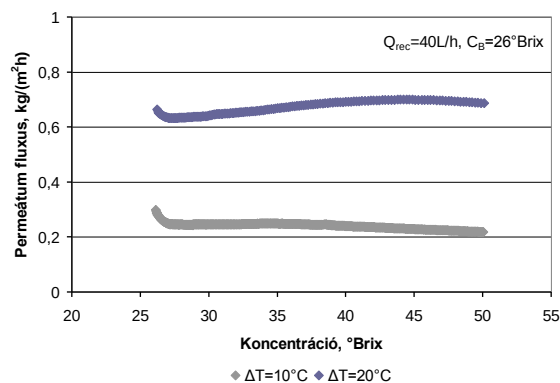
5.1.2.1. A hőmérsékletkülönbség hatása a permeátum fluxusra

A kísérletek eredményei alapján az alkalmazott hőmérsékletkülönbség befolyásolja legnagyobb mértékben a kialakult fluxus értékének nagyságát a vizsgált tartományon belül. A hatást nagyon jól szemléltetik a 15. ábrán látható 10 és 20 °C hőmérsékletkülönbség mellett végzett besűrítések eredményei. A másik két paramétert minden esetben rögzítettem.

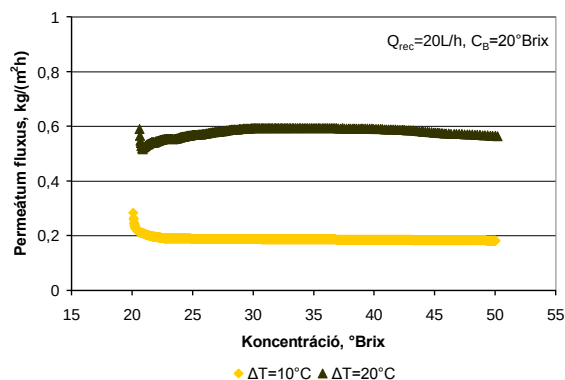
Minden MD diagrammon megfigyelhető a fluxus görbék kezdetén egy igen rövid magasabb értékű szakasz, mely gyorsan lecsökken. Ezek a kezdeti kiugró értékek azzal magyarázhatók, hogy az alkalmazott hőmérsékletkülönbséget manuálisan állítottam be a termosztátok szabályozásával, így minden egyes kísérlet elején szükség volt egy kis időre, míg a kívánt különbséget elértem. Ez az idő átlagosan 15-30 perc volt. Másik oka a kiugró értékeknek a betáp oldali membránfelület mentén kialakuló lassú lamináris áramlású réteg, mely polarizációs réteggént funkcionál és csökkenti az anyagátadás sebességét. Ennek a rétegnek a kialakulásához is időre van szükség.



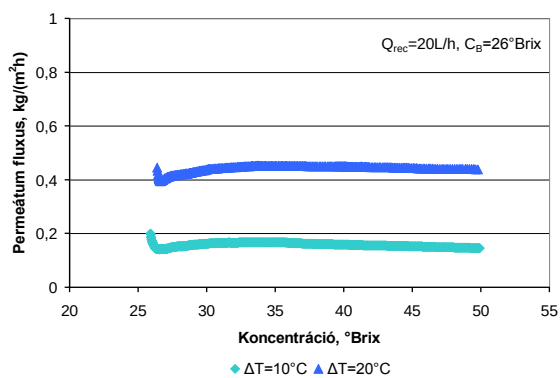
15.a.



15.b.



15.c.



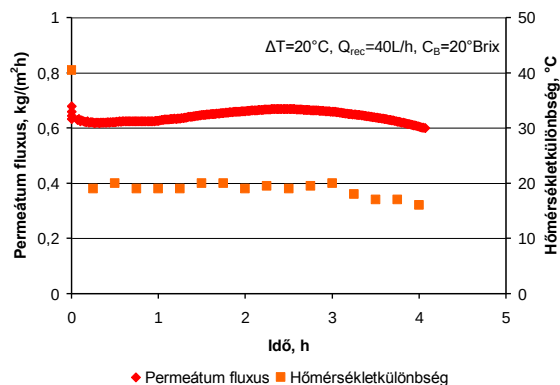
15.d.

15. ábra. Az alkalmazott hőmérsékletkülönbség hatása a permeátum fluxusra

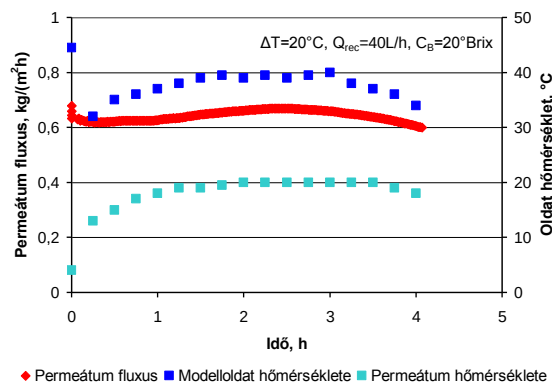
Az ábrákon megfigyelhető, hogy míg a $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ hőmérsékletkülönbség mellett végzett besűrítések fluxus görbéi többnyire folyamatos lassú csökkenést mutatnak, addig a $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ -on végzett kísérletek esetében a fluxus értékek a mérések első felében növekednek, majd csökkenő tendenciát mutatnak. Ez a jelenség a magasabb hőmérsékletkülönbségen végzett kísérletek sajátossága, mely a laboratóriumi méretű berendezés tulajdonságaiból adódik. A fluxus ezen változásának magyarázatához ábrázoltam a $Q_{\text{rec}} = 40 \text{ L/h}$ és $C_B = 20^\circ\text{Brix}$ rögzített paraméterek mellett végzett mérések során alkalmazott hőmérsékletkülönbség, valamint a modelloldat és a permeátum hőmérsékletének alakulását a besűrítések folyamán (16. ábra).

A 16.a. ábrán, melyen a permeátum fluxus és a hőmérsékletkülönbség változása látható a besűrítési idő függvényében szembevetendő az első hőmérsékletkülönbség érték, mely 40°C a kívánt 20°C helyett – ennek köszönhetőek a fluxus kezdeti kiugró értékei – a már fentebb említett manuális szabályozás eredménye. Megfigyelhető még, hogy a besűrítés első háromnegyedében sikerült tartani a kívánt $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékletkülönbség értéket, viszont az utolsó 1 órában nem. A hőmérsékletkülönbség csökkenése a művelet szakaszos üzeme miatt történt, a betáp oldali kis

modelloldat mennyiség nem tudta tartani a kívánt hőmérsékletet. Az ábra alapján a hőmérsékletkülönbség csökkenése és a fluxuscsökkenés között összefüggés tapasztalható.



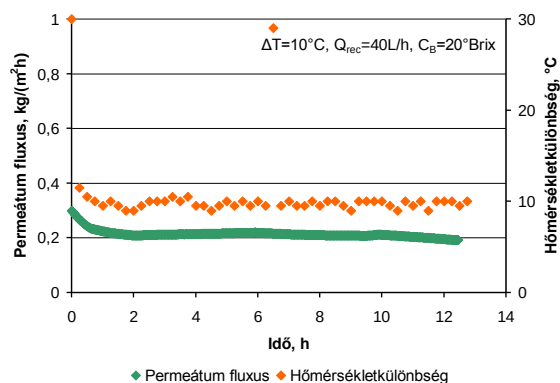
16.a.



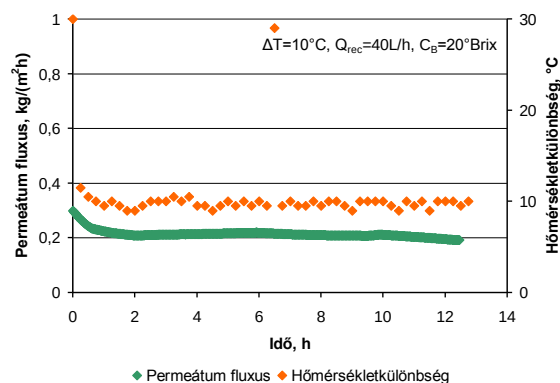
16.b.

16. ábra. A permeátum fluxus, az alkalmazott hőmérsékletkülönbség és az oldatok hőmérsékleteinek változása a besűrítési idő függvényében ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$)

A fluxus változás pontosabb magyarázatát a 16.b. ábra adja, amely megmutatja a modelloldat és a permeátum hőmérsékletének változását a besűrítés során. A laboratóriumi berendezésnél alkalmazott hűtő termosztát a magasabb hőmérsékletkülönbségen végzett kísérletek során nem tudta állandó alacsony értéken tartani a permeátum hőmérsékletét, így az a művelet első felében folyamatosan nőtt. A kísérletek során célom volt a kívánt hőmérsékletkülönbség állandó fenntartása, amelyhez a permeátum hőmérsékletének növekedésével összhangban növelnem kellett a modelloldat hőmérsékletét, így a modulba belépő mindkét oldat hőmérséklete növekedett, és bár a hőmérsékletkülönbségük közel állandó maradt, a művelet üzemi hőmérséklete nőtt, ami növekedést eredményezett a permeátum fluxusában. A művelet utolsó negyedében tapasztalható csökkenés a kisebb modelloldat mennyiségnek köszönhető, mely hőmérséklete lecsökkent, így alacsonyabb permeátum hőmérséklet is elegendő volt a kívánt hőmérsékletkülönbség megtartásához. Hogy ez a jelenség miért nem volt ilyen jelentős a $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ -os mérések esetében, azt a 17. ábra szemlélteti. Az ábrákon látható, hogy a hőmérsékletkülönbséget sikerült a művelet során végig a kívánt érték körül tartani, valamint a modelloldat és a permeátum hőmérséklete egy kezdeti növekedés után állandó értéket vett fel.



17.a.



17.b.

17. ábra. A permeátum fluxus, az alkalmazott hőmérsékletkülönbség és az oldatok hőmérsékleteinek változása a besűrítési idő függvényében ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$)

A két hőmérsékletkülönbségen végzett kísérletek ábráit összehasonlítva látható a besűrítéshez szükséges idők közötti különbség is, míg $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ -on 4 órára volt szükség az 50°Brix eléréséhez, addig $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ mellett ugyanezen érték eléréséhez közel 13 óra kellett. A hosszabb kísérleteket több nap alatt végeztem el, ezért van törés a hőmérséklet adatokban.

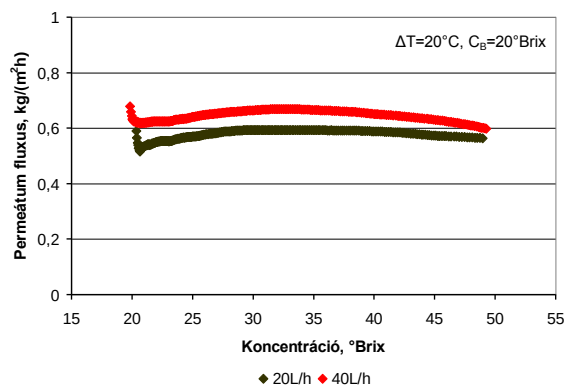
Az alkalmazott hőmérsékletkülönbség permeátum fluxusra gyakorolt átlagos százalékos hatását a 8. táblázat mutatja be. 20°Brix kezdeti betáp koncentrációnál függetlenül a recirkulációs térfogatáramtól 300 % feletti növekedés, míg 26°Brix mellett 280 %-os növekedés volt tapasztalható.

8. táblázat. A hőmérsékletkülönbség átlagos permeátum fluxus növelő hatása

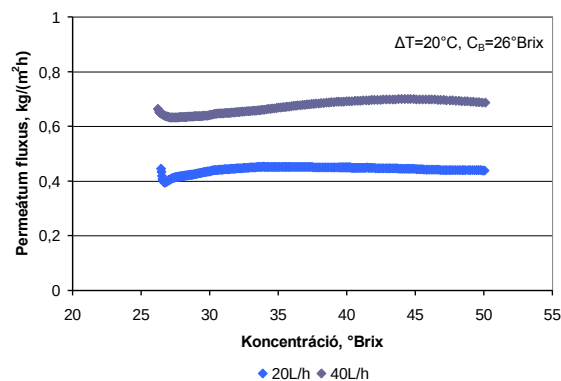
	$Q_{\text{rec}} = 20 \text{ L/h}$	$Q_{\text{rec}} = 40 \text{ L/h}$
$C_B = 20^\circ\text{Brix}$	308 %	306 %
$C_B = 26^\circ\text{Brix}$	284 %	280 %

5.1.2.2. A recirkulációs térfogatáram hatása a permeátum fluxusra

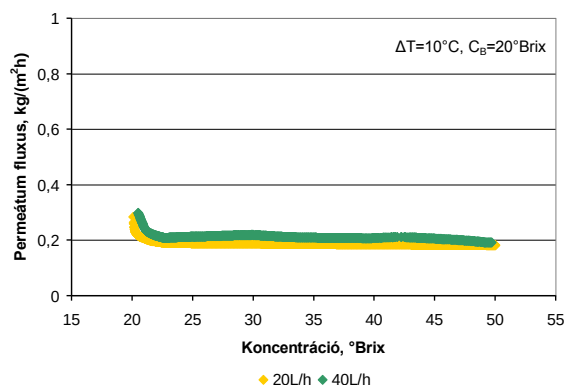
A modelloldat és a permeátum recirkulációs térfogatáramát perisztaltikus szivattyúk segítségével szabályoztam, mindkét oldalon azonos értéket beállítva. A kapott eredményeket a 18. ábrán látható diagramok szemléltetik.



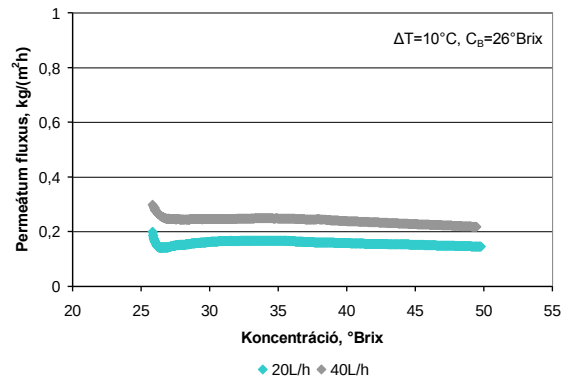
18.a.



18.b.



18.c.



18.d.

18. ábra. A recirkulációs térfogatáram hatása a permeátum fluxusra

Látható, hogy a térfogatáramnak is van hatása a fluxus nagyságára, még ezen szűk intervallumon belül is, de ez a hatás kisebb, mint a hőmérsékletkülönbség vizsgálatoknál tapasztalt. A növekedés átlagos százalékos értékeit a 9. táblázat tartalmazza. A vizsgált tartományban a hőmérsékletkülönbségtől függetlenül 20°Brix kezdeti koncentráció esetén átlag 11 %-os, míg 26 °Brix mellett átlag 55 %-os fluxusnövekedés volt tapasztalható a magasabb térfogatáram hatására.

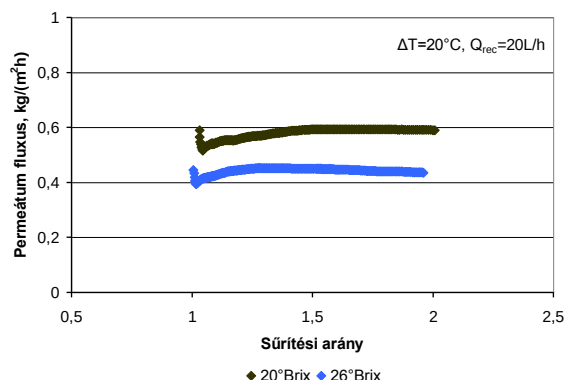
9. táblázat. A recirkulációs térfogatáram átlagos permeátum fluxus növelő hatása

	$\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
$C_B = 20\text{ }^{\circ}\text{Brix}$	111 %	111 %
$C_B = 26\text{ }^{\circ}\text{Brix}$	157 %	153 %

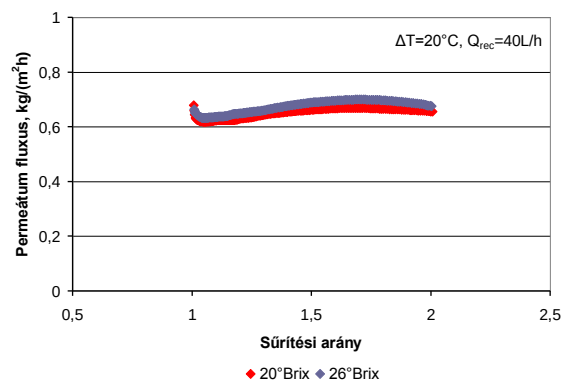
5.1.2.3. A betáp kezdeti koncentrációjának hatása a permeátum fluxusra

A harmadik és egyben utolsó vizsgált paraméter a modelloldat, azaz a betáp kiindulási koncentrációjának hatása a permeátum fluxusára. Az összehasonlíthatóság érdekében a bemutatott

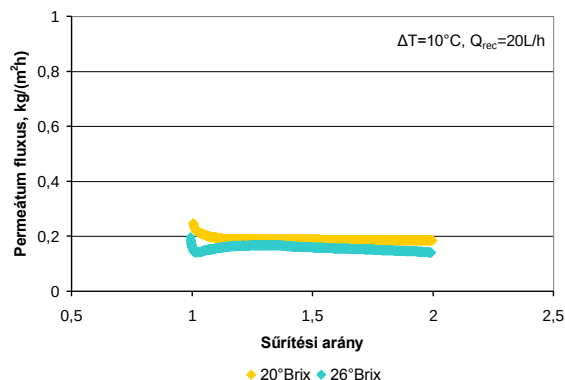
diagrammokon a fluxust a sűrítési arány függvényében ábrázoltam (19. ábra). A fluxus értékek átlagos százalékos eltéréseit a 10. táblázat tartalmazza.



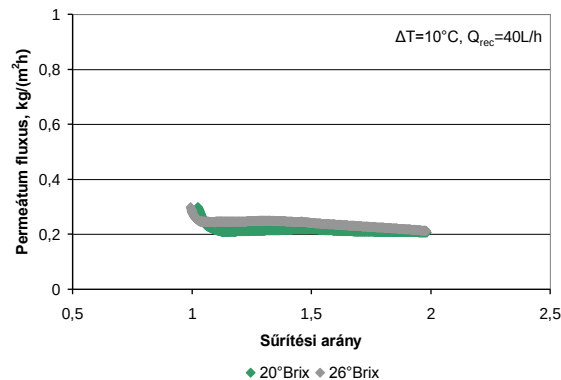
19.a.



19.b.



19.c.



19.d.

19. ábra. A modelloldat kezdeti cukorkoncentrációjának hatása a permeátum fluxusra

10. táblázat. A betáp oldat kezdeti koncentrációjának átlagos hatása a permeátum fluxusra

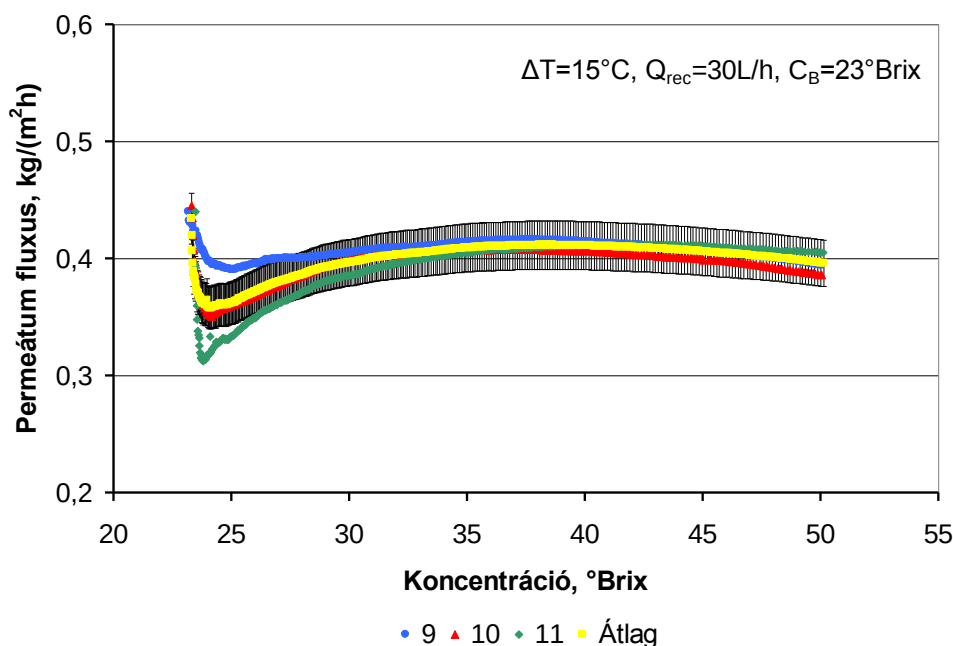
	$\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
$Q_{\text{rec}} = 20\text{ L/h}$	83 %	76 %
$Q_{\text{rec}} = 40\text{ L/h}$	110 %	104 %

Mindkét hőmérsékletkülönbségen a 20 L/h térfogatáramon végzett besűrítések során a kezdeti koncentráció növelése alacsonyabb permeátum fluxust eredményezett, viszont a 40 L/h értéken végzett kísérleteknél a kezdeti koncentráció növelésével kis mértékben növekedett a fluxus.

5.1.2.4. Az MD kísérletek reprodukálhatósága

3 változó esetén a 2^p típusú kísérletterv 8 darab mérést jelent a szélsőértékeken, de hogy megbizonyosodjak a kísérletek reprodukálhatóságában és megbízhatóságában, három további

mérést is végeztem a vizsgált paraméterek intervallumának középértékein. Ezek az értékek MD esetében $\Delta T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{rec}} = 30\text{ L/h}$ és $C_B = 23\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ voltak. A 20. ábra a középértékeken mért permeátum fluxusokat mutatja a koncentráció függvényében, valamint azok átlagát és annak $\pm 5\%$ -os hibahatárértékeit. A diagrammon a 9, 10 és 11 számozás a középponti mérések kísérlettervben kapott sorszámát jelöli.



20. ábra. A középponti mérések és azok átlaga

A diagrammon látható, hogy a három középponti mérés a kezdeti eltéréseket – melyeket a hőmérsékletkülönbség beállítási problémáinak tulajdonítok – követően az 5%-os hibahatáron belül helyezkedik el, amely bizonyítja a mérések reprodukálhatóságát és az eredmények megbízhatóságát.

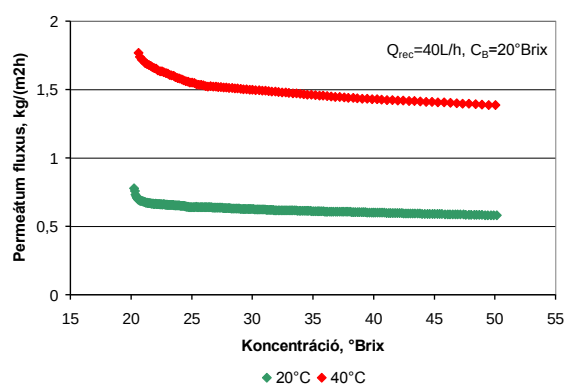
5.1.3. Műveleti paraméterek hatása az OD permeátum fluxusára

A membrán desztillációs mérésekhez hasonlóan itt is három paraméter permeátum fluxusra gyakorolt hatását vizsgáltam. Ezek közül kettő azonos volt, a recirkulációs térfogatáram (Q_{rec}) és a modelloldat kezdeti koncentráció (C_B). A harmadik vizsgált paraméter a művelet során alkalmazott üzemeltetési hőmérséklet (T), mely a membrán mindkét oldalán azonos nagyságú volt. A vizsgált hőmérséklet tartomány szobahőmérséklettől $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjed. A $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ alkalmazásának előnye, hogy a művelet elvégzéséhez nincs szükség plusz hőenergia hozzáadásához, magasabb hőmérsékleten végezve a műveletet, viszont nagyobb permeátum fluxus várható. A hőmérséklet felső határértékének kiválasztásában több tényező is szerepet játszott, egyrészt, hogy $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett a

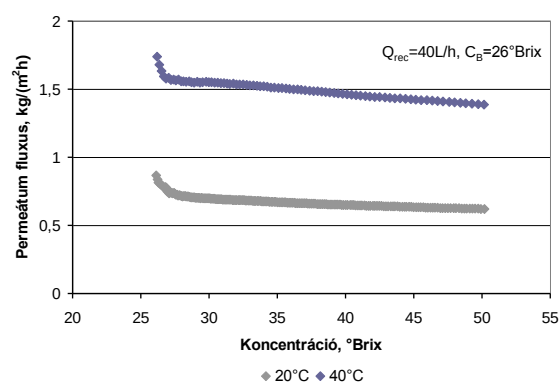
bogyós gyümölcsökben oly nagy mennyiségben lévő C-vitamin jelentős hőbomlásnak indul, valamint hogy a polipropilén membránok maximális hőmérséklettűrése is 40 - 50 °C között van.

5.1.3.1. A hőmérsékletkülönbség hatása a permeátum fluxusra

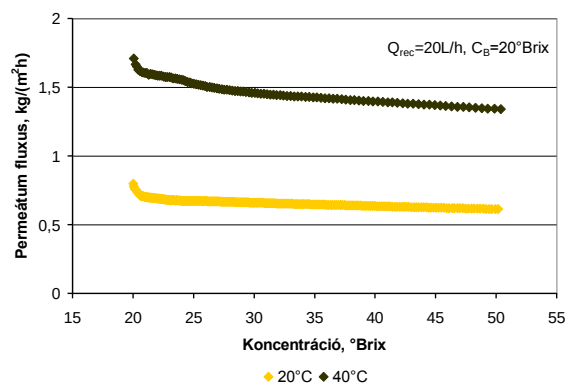
A modelloldat besűrítési kísérleteket két különböző üzemeltetési hőmérséklet értéken, végeztem el. Minden rögzített paraméter érték mellett azt tapasztaltam, hogy az üzemi hőmérsékletnek jelentős hatása van a permeátum fluxusra (21. ábra). Az ábrákon jól látható mekkora fluxus növekedést eredményezett a hőmérséklet emelése.



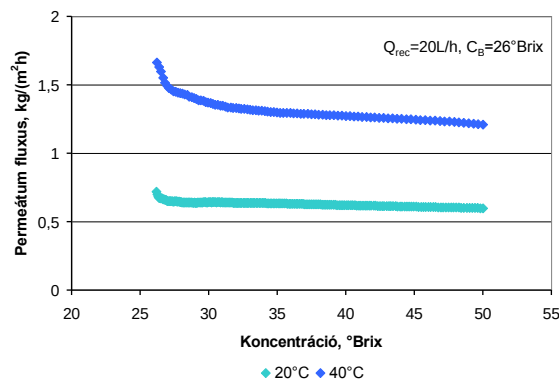
21.a.



21.b.



21.c.



21.d.

21. ábra. Az üzemi hőmérséklet hatása a permeátum fluxusra

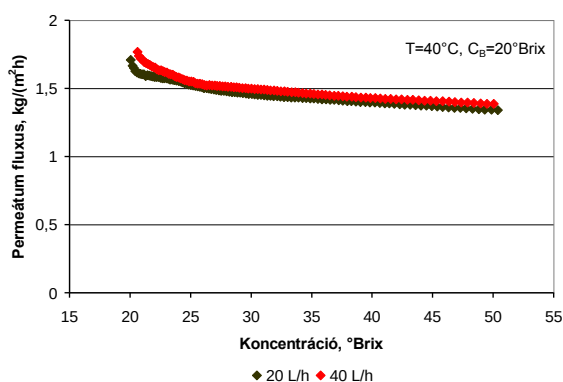
11. táblázat. Az üzemeltetési hőmérséklet átlagos permeátum fluxus növelő hatása

	$Q_{\text{rec}} = 20 \text{ L/h}$	$Q_{\text{rec}} = 40 \text{ L/h}$
$C_B = 20 \text{ °Brix}$	222 %	239 %
$C_B = 26 \text{ °Brix}$	209 %	222 %

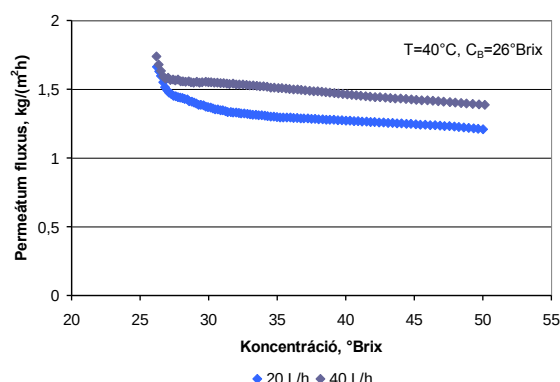
Minden esetben jelentős fluxusnövekedést eredményezett a hőmérsékletemelés, ennek átlagos értékeit a 11. táblázat mutatja. A 20 °C-on végzett besűrítések esetén átlagosan 4,15 ($C_B = 20$ °Brix), valamint 3,2 órára ($C_B = 26$ °Brix) volt szükség az 50 °Brix végkoncentráció eléréséhez, ugyanehhez 40 °C-on 1,84 ($C_B = 20$ °Brix), valamint 1,45 ($C_B = 26$ °Brix) óra kellett.

5.1.3.2. A recirkulációs térfogatáram hatása a permeátum fluxusra

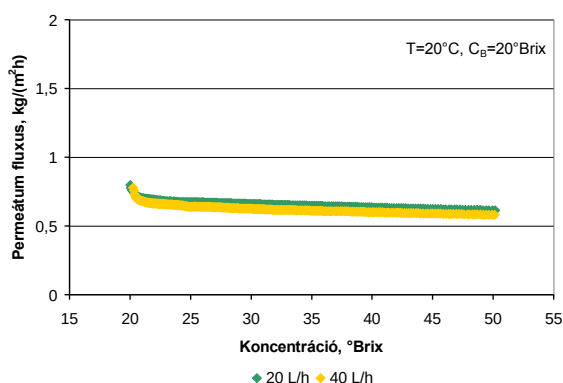
Látható volt, hogy MD esetében 26 °Brix kezdeti cukorkoncentráció mellett a magasabb térfogatáram másfélszeres fluxusnövekedést eredményezett. Ugyanazon térfogatáram értékek OD esetében jóval csekélyebb mértékű változást idéztek elő, ami a 22. ábra diagrammjain jól megfigyelhető. Egy esetben volt tapasztalható nagyobb mértékű fluxusváltozás, 40 °C és 26 °Brix paraméterek mellett (22.b.). Meglepő, hogy a 20 °C-on és 20 °Brix-en végzett mérések során nemhogy növekedés, de kis mértékű csökkenés mutatkozott a fluxus értékekben a magasabb térfogatáram hatására (22.c.).



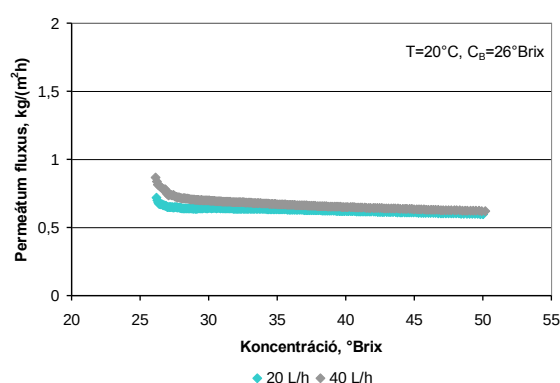
22.a.



22.b.



22.c.



22.d.

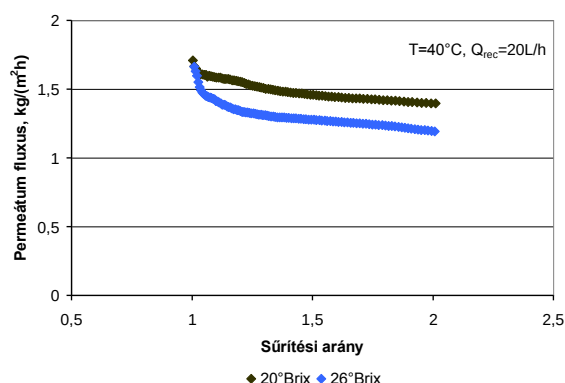
22. ábra. A recirkulációs térfogatáram hatása a permeátum fluxusra

12. táblázat. A recirkulációs térfogatáram átlagos hatása a permeátum fluxusra

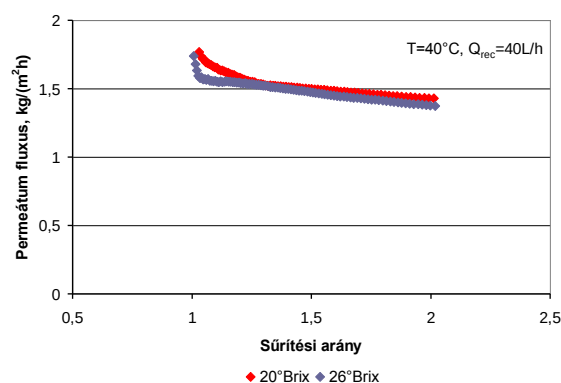
	T = 20 °C	T = 40 °C
$C_B = 20$ °Brix	95 %	103 %
$C_B = 26$ °Brix	107 %	113 %

5.1.3.3. A betáp kezdeti koncentrációjának hatása a permeátum fluxusra

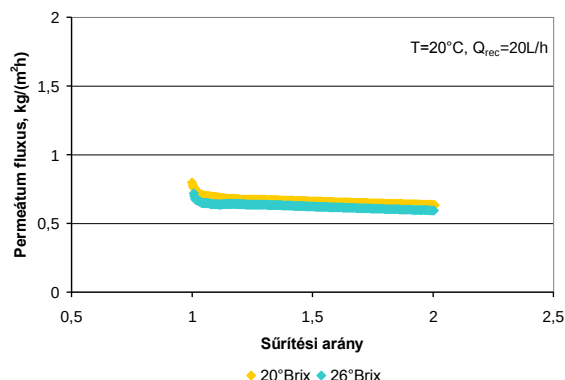
A 23. ábra foglalja össze a kezdeti cukorkoncentráció permeátum fluxusra gyakorolt hatását. Megfigyelhető, hogy négy esetből háromnál a várt fluxuscsökkenés tapasztalható, bár a 40 °C-on és 40 L/h-án, valamint a 20 °C-on és 20 L/h-án végzett besűrítések esetén szinte elhanyagolható a különbség a mért értékek között, mint ahogy azt a 13. táblázat adatai is mutatják. Jelentősebb fluxuscsökkenés csak egy esetben volt tapasztalható (40 °C és 20 L/h), de ez sem haladta meg az átlag 11 %-ot. A 20 °C és 40 L/h mellett végzett méréseknél viszont a magasabb kezdeti cukorkoncentráció átlag 6 % fluxusnövekedést eredményezett. Ahhoz, hogy megvizsgáljam vajon ez a növekedés, amely az MD hasonló méréseinél is tapasztalható volt véletlenszerű, vagy az adott műveleti paraméterkombinációk hatása, további statisztikai vizsgálatokat végeztem.



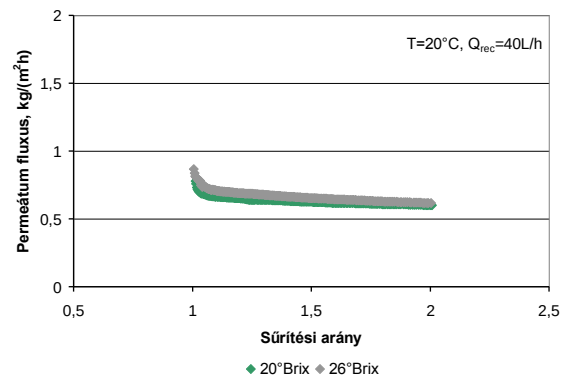
23.a.



23.b.



23.c.



23.d.

23. ábra. A modelloldat kezdeti cukorkoncentrációjának hatása a permeátum fluxusra

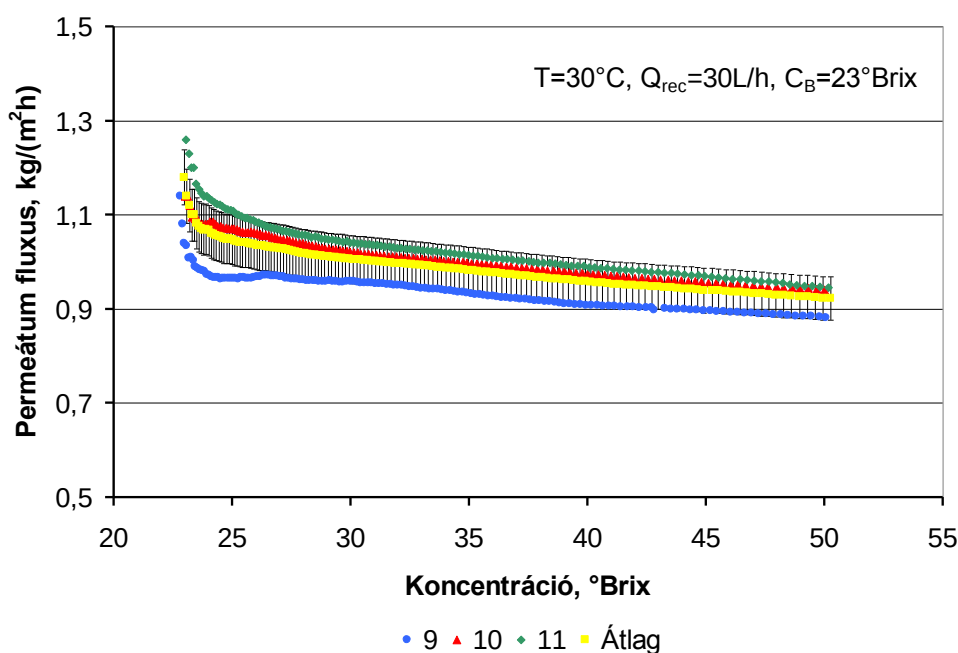
13. táblázat. A betáp oldat kezdeti koncentrációjának átlagos hatása a permeátum fluxusra

	T = 20 °C	T = 40 °C
$Q_{\text{rec}} = 20 \text{ L/h}$	94 %	89 %
$Q_{\text{rec}} = 40 \text{ L/h}$	106 %	98 %

5.1.3.4. Az OD kísérletek reprodukálhatósága

A mérési eredmények megbízhatóságának vizsgálatához OD esetében is 3 további kísérletet végeztem a vizsgált paraméterek középértékein. A 24. ábrán láthatóak a három kísérlet permeátum fluxusai a cukorkoncentráció függvényében, valamint azok átlaga.

Az átlagtól számított ± 5 %-os eltérést is ábrázoltam a diagrammon, és ez alapján látható, hogy a 28 °Brix koncentráció elérését követően a fluxus értékei nem haladják meg ezt a tartományt. A középponti mérések eredményei alapján kijelenthető, hogy az OD kísérletek megbízhatósága és reprodukálhatósága megfelelő.



24. ábra. A középponti mérések és azok átlaga

5.1.4. Kísérletterv eredményeinek statisztikai kiértékelése

A műveleti paraméterek permeátum fluxusra gyakorolt hatását statisztikai program segítségével is megvizsgáltam, hogy alátámasszam a kísérletek grafikus kiértékelése során kapott eredményeket. Mindkét műveletre felállítottam egy olyan célfüggvényt, amely a főhatások, azaz az egyes műveleti paraméterek mellett azok interakcióját, együttes hatását is tartalmazza. A felírt célfüggvények a következők:

$$J_{MD} = a'_{0_{MD}} + a'_{1_{MD}} \Delta T + a'_{2_{MD}} Q_{rec} + a'_{3_{MD}} C_B + a'_{4_{MD}} \Delta T Q_{rec} + a'_{5_{MD}} \Delta T C_B + a'_{6_{MD}} Q_{rec} C_B + a'_{7_{MD}} \Delta T Q_{rec} C_B \quad (31)$$

$$J_{OD} = a'_{0_{OD}} + a'_{1_{OD}} T + a'_{2_{OD}} Q_{rec} + a'_{3_{OD}} C_B + a'_{4_{OD}} T Q_{rec} + a'_{5_{OD}} T C_B + a'_{6_{OD}} Q_{rec} C_B + a'_{7_{OD}} T Q_{rec} C_B \quad (32)$$

ahol J_i az adott műveletek permeátum fluxusa, a'_i állandók, amelyek a műveleti paraméterek fluxusra gyakorolt hatásának nagyságát és irányát fejezik ki, valamint ΔT , T , Q_{rec} és C_B a vizsgált paraméterek.

A statisztikai analízis elvégzéséhez a fluxus görbékről minden egyes kísérlet esetén integrált fluxus átlag értékeket számoltam. A kapott átlag értékek jól közelítik a különböző paraméterek mellett végzett besűrítéseket. Az integrált átlag értékeket a 14. táblázat tartalmazza.

14. táblázat. Integrált átlag fluxus értékek

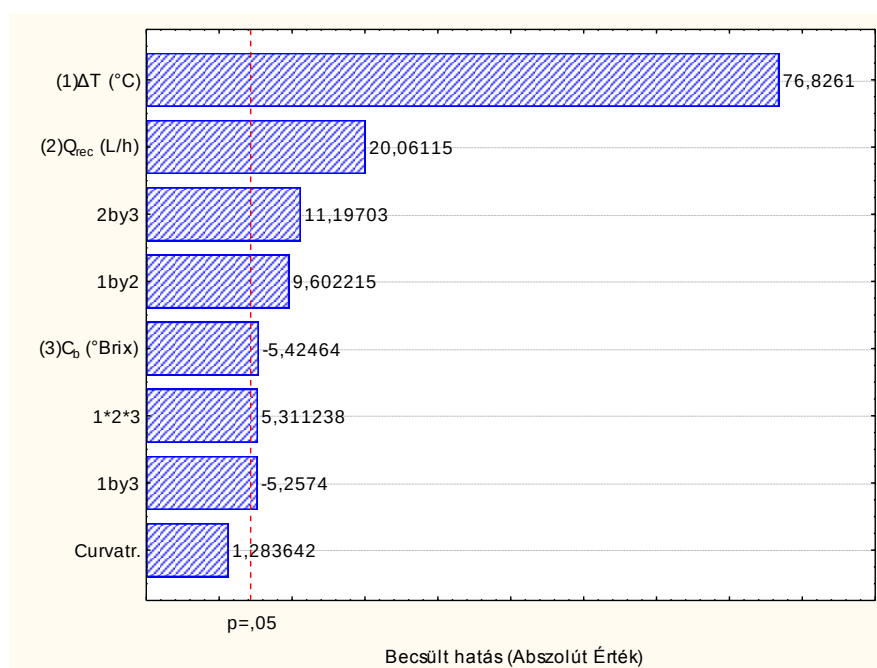
Mérések sorszáma	$\bar{J}_{MD}$ (kg/m ² h)	$\bar{J}_{OD}$ (kg/m ² h)
1.	0,675	1,485
2.	0,646	1,480
3.	0,580	1,443
4.	0,240	0,667
5.	0,158	0,627
6.	0,212	0,618
7.	0,443	1,305
8.	0,188	0,651
9.	0,407	0,930
10.	0,396	0,998
11.	0,394	1,017

A műveleti paraméterek és azok interakcióinak hatását a nemlineáris regresszió eredményeként kapott Fischer (F) szám, valamint a becsült hatás (Effect Estimates) alapján állapítottam meg. A különböző vizsgálatokhoz tartozó eredmény táblázatokat a hely szűke miatt a 3. és 4. számú mellékletekben közöltem.

5.1.4.1. MD kísérletterv kiértékelése

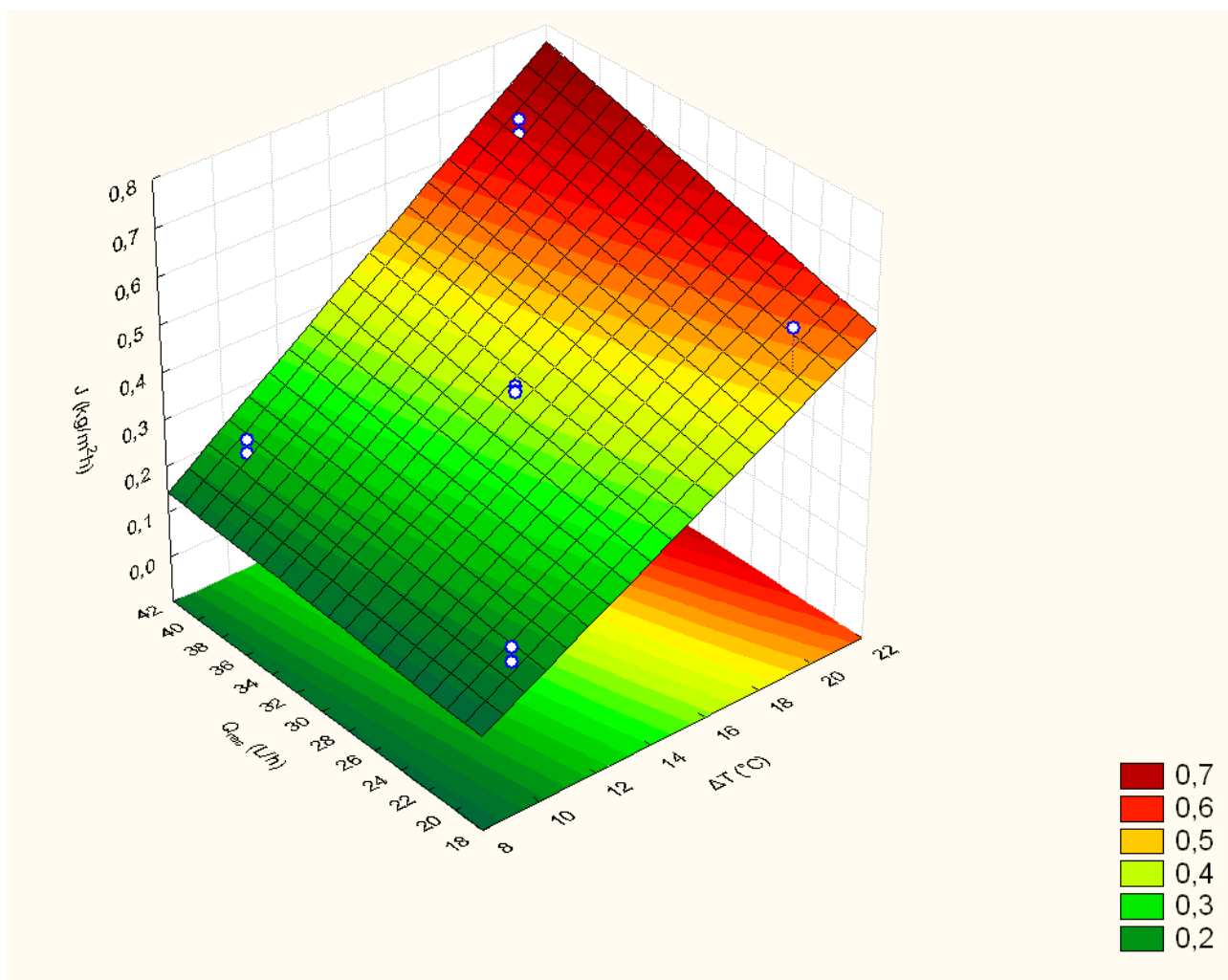
Az analízis eredményeként kapott ANOVA táblázat F értékei és a becsült hatások nagyságai mind azt az eredményt mutatják, hogy a fő hatások közül legnagyobb mértékben az alkalmazott hőmérsékletkülönbség, majd a recirkulációs térfogatáram befolyásolja a permeátum fluxus nagyságát.

Az interakciós tagok közül a Q_{rec} - C_b (2by3), valamint a ΔT - Q_{rec} (1by2) hatását kell még figyelembe venni. A betáp kezdeti koncentrációt és a többi interakciós tagot viszont a vizsgált tartományon belül bár hatásuk szignifikánsnak tekinthető, nagyságuk miatt elhanyagoltam (25. ábra).

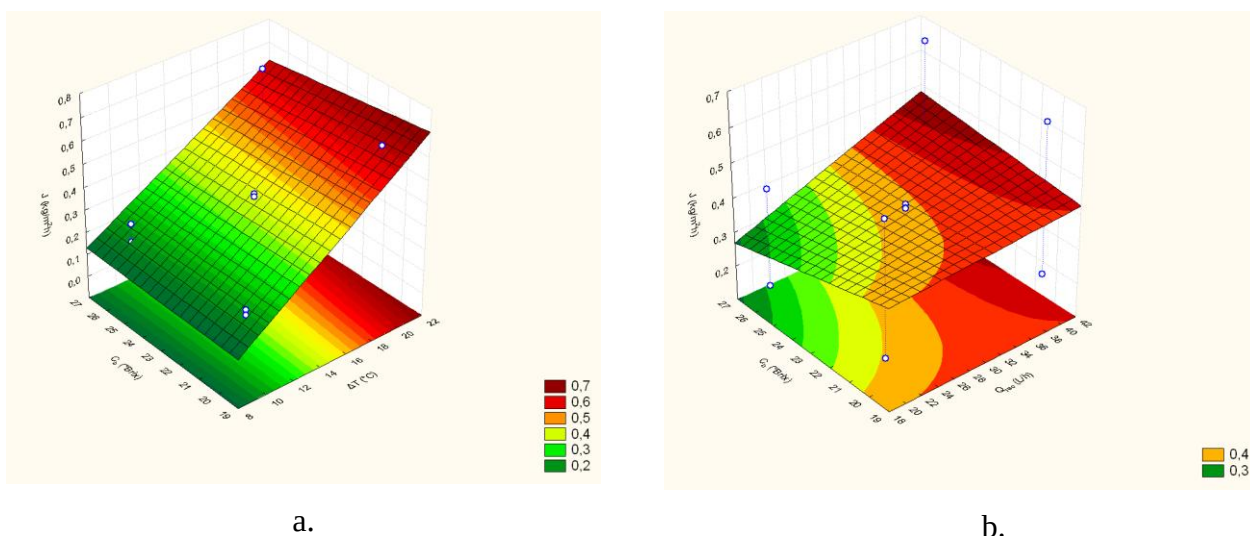


25. ábra. Főhatások és interakciós tagok Pareto diagramja (MD)

A 26. és 27. ábrák felszín diagramjai jól szemléltetik a műveleti paraméterek permeátum fluxusra gyakorolt hatását, annak nagyságát és irányát.

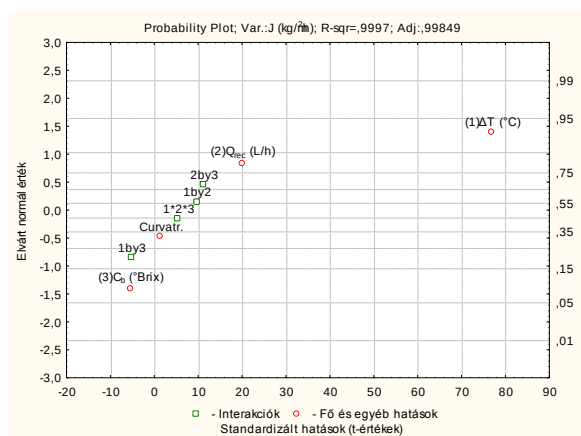


26. ábra. A recirkulációs térfogatáram és az alkalmazott hőmérsékletkülönbség hatása a permeátum fluxusra (MD)

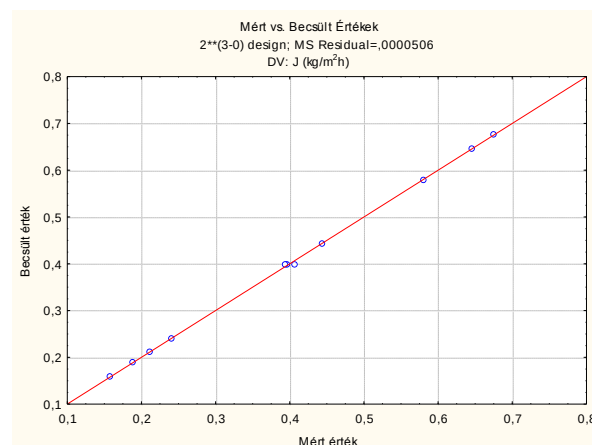


27. ábra. Az alkalmazott hőmérsékletkülönbség, recirkulációs térfogatáram és kezdeti betáp koncentráció hatásai a permeátum fluxusra (MD)

A 28.a. ábrán ugyancsak jól megfigyelhető, ahogy ΔT hatása elkülönül a többi tag hatásától. Határértékként a 10-es t-értéket állapítottam meg, és bár a 1by2 interakciós tag ez alatt helyezkedik el hatását figyelembe vettem.



a.



b.

28. ábra. a.) a fő hatások és interakciók elvárt normál értékei és fluxusra gyakorolt hatásuk, b.) a becsült és a mért értékek összehasonlítása (MD)

A kapott eredmények alapján a permeátum fluxusra felírt célfüggvényt a következőképpen módosítottam:

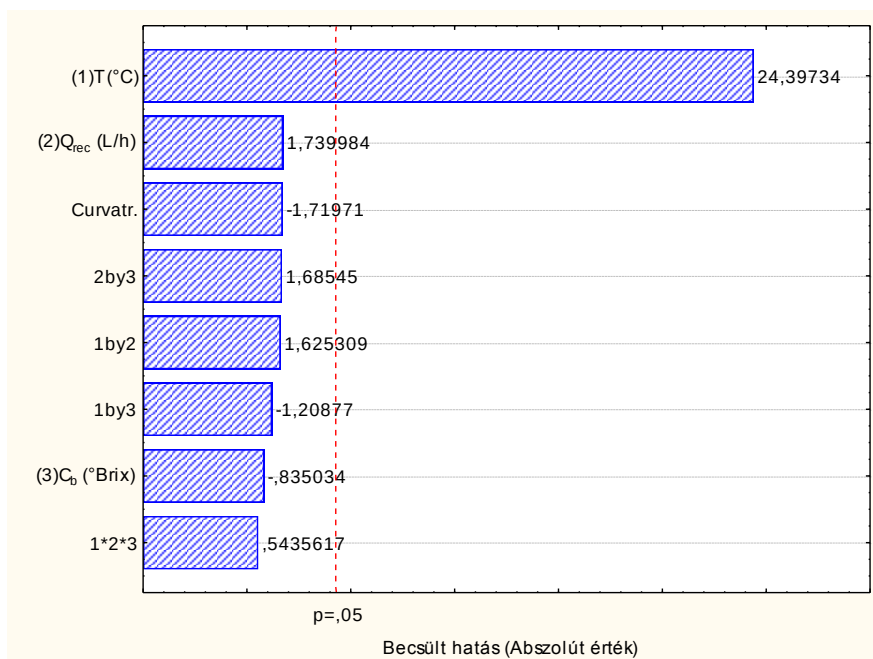
$$J_{MD} = 0,593 + 0,106 \cdot \Delta T + 0,007 \cdot Q_{rec} - 0,002 \cdot \Delta T Q_{rec} - 0,0004 \cdot Q_{rec} C_B \quad (33)$$

A becsült és mért értékek összehasonlításával (28.b. ábra) megállapítottam, hogy a felállított célfüggvény a vizsgált intervallumokon belül jól leírja a műveleti paraméterek hatását.

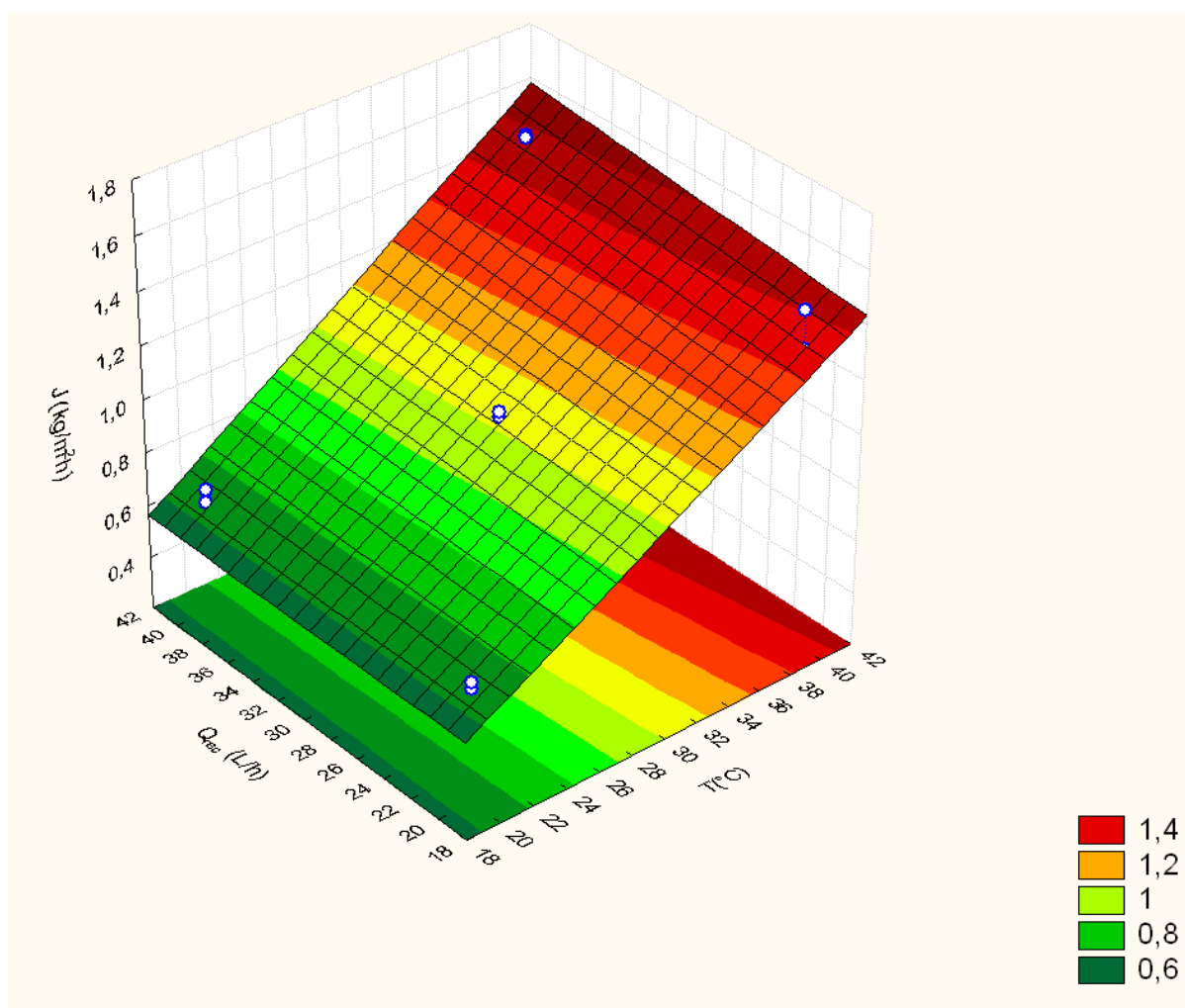
5.1.4.2. OD kísérletterv statisztikai értékelése

Az ANOVA táblázat F értékei és a becsült hatások alapján egyértelműen megállapítható, hogy az ozmotikus desztillációs kísérletek során mért permeátum fluxusok nagyságára a vizsgált tartományokon belül az alkalmazott műveleti hőmérséklet van legnagyobb hatással. Ellentétben a membrán desztillációval, ahol egyéb fő hatások és interakciós tagok is szignifikáns hatást mutattak, itt a hőmérséklet elnyomja a többi paramétert.

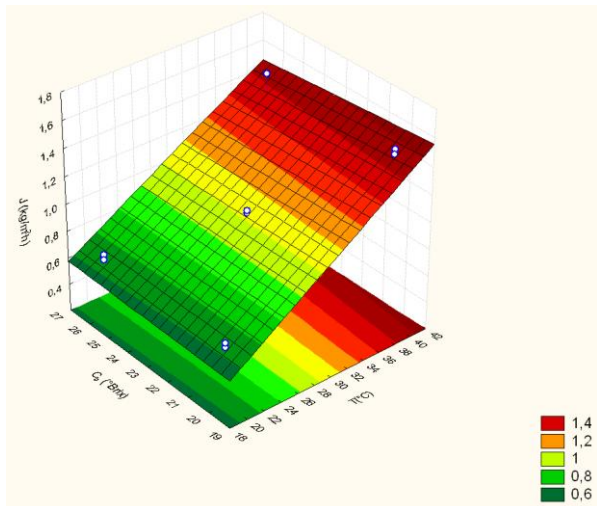
A hőmérséklet egyedüli hatása jól megfigyelhető a 29. ábra Pareto diagramján, ahol látszik, hogy szignifikáns hatása csak a hőmérsékletnek van, valamint ugyanez állapítható meg a 30. és 31. ábrák felszín diagramjairól is.



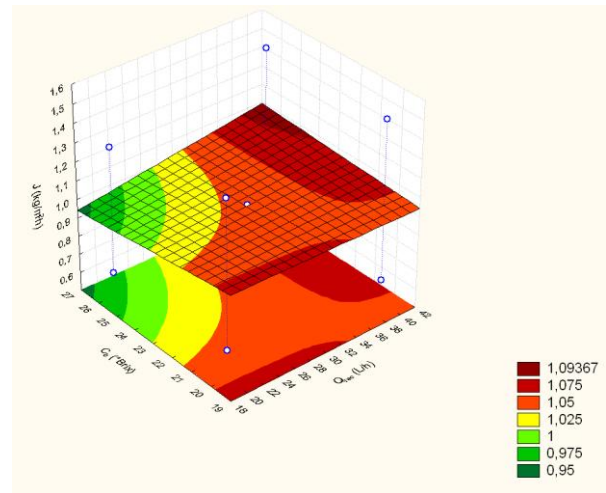
29. ábra. Főhatások és interakciós tagok Pareto diagramja (OD)



30. ábra. A recirkulációs térfogatáram és az alkalmazott hőmérséklet hatása a permeátum fluxusra (OD)

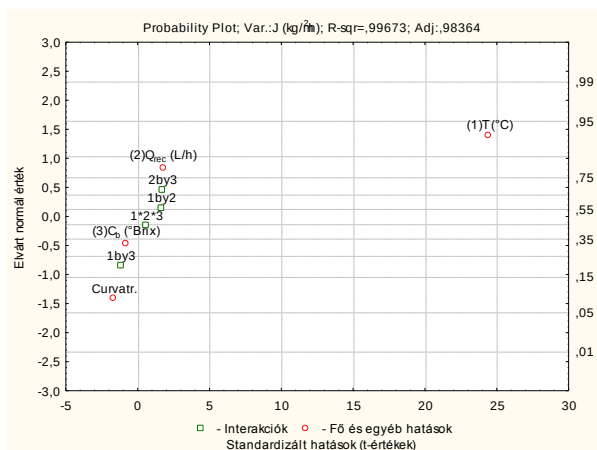


a.

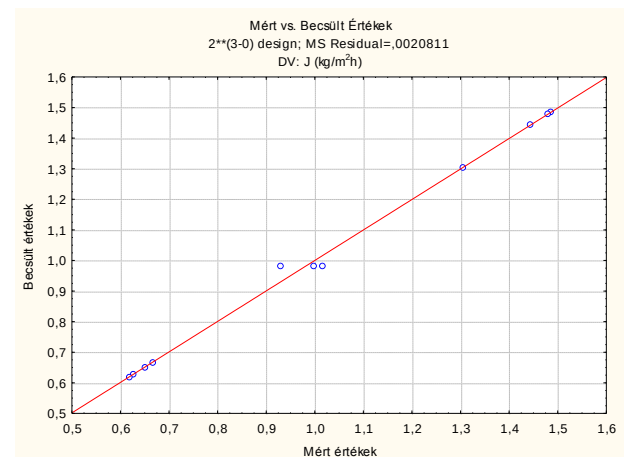


b.

31. ábra. Az alkalmazott hőmérséklet, recirkulációs térfogatáram és kezdeti betáp koncentráció hatásai a permeátum fluxusra (OD)



a.



b.

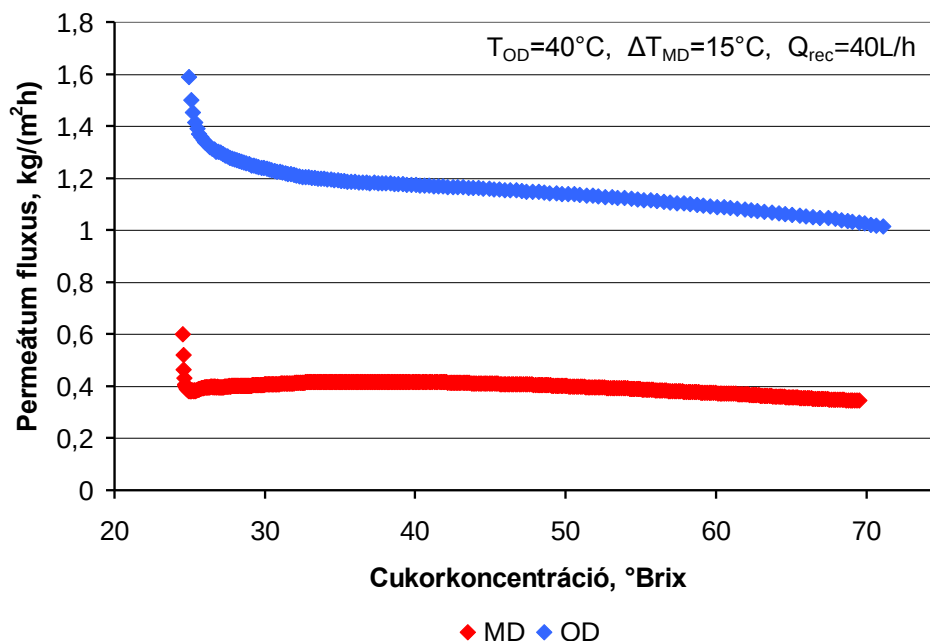
32. ábra. a.) a fő hatások és interakciók elvart normál értékei és fluxusra gyakorolt hatásuk, b.) a becslült és a mért értékek összehasonlítása (OD)

A célfüggvény, amely a mért és becslült értékek összehasonlítása alapján (32.b. ábra) a vizsgált tartományban megfelelően írja le az ozmotikus desztilláció permeátum fluxusának hőmérsékletfüggését a következőképpen módosítottam:

$$J_{OD} = -0,334 + 0,067 \cdot T \quad (34)$$

5.1.5. Besűrítési kísérletek

Következő lépésként megvizsgáltam, hogy mi az elérhető legnagyobb végkoncentráció a két művelet alkalmazásával modell oldat besűrítése estén. Az eredmények a 33. ábrán láthatóak. Mindkét művelet során az alkalmazott recirkulációs térfogatáram 40 L/h volt, MD-nél a hőmérsékletkülönbség 15 °C, míg OD-nál az üzemi hőmérséklet 40 °C volt.



33. ábra. A laboratóriumi méretű berendezésen maximálisan elérhető cukorkoncentráció MD és OD esetében

A diagrammon jól látható, hogy az elért végkoncentráció mindkét esetben közel azonos, 70 °Brix körüli érték. Szakaszos üzemben ez bizonyult a végső határértéknek, bár a permeátum fluxusok alapján még lett volna lehetőség továbbművelésre. Látható, hogy OD esetén jóval magasabb volt a tapasztalt permeátum fluxus, mint MD-nél, a besűrítés kezdetén meghaladta a 3-szoros értéket. Ezzel szemben kisebb mértékben csökkent a fluxus MD-nél. Ennek magyarázata egyrészt a hajtóerők létrehozásának, másrészt az anyagátadás sebességét befolyásoló polarizációs hatások különbözőségében keresendő. Míg az MD esetében a hajtóerőt a membrán két oldala között kialakított hőmérsékletkülönbség biztosítja, mely az egész művelet során állandó, addig az OD-nál az oldatok koncentráció (vízaktivitás) különbsége hozza létre a szükséges hajtóerőt. Mivel a besűrítési folyamat (OD) során a modelloldatból eltávozott víz a sóoldatba kerül – felhígítva azt, ezzel csökkentve koncentrációját – a hajtóerő folyamatosan csökken. Ennek a hajtóerő csökkenésnek a kiküszöbölésére megnöveltem az alkalmazott sóoldat betáp oldathoz viszonyított mennyiségét 4-5 szörösré, így a sóoldat koncentráció csökkenése 5-10 % között tartható. A

fluxuscsökkenés különbözőségének másik oka a polarizációs hatásokban keresendő. MD esetében két polarizációs hatás is csökkenti az anyagátadás sebességét, a koncentráció polarizáció, mely csak a betáp oldalon jelentkezik köszönhetően annak, hogy a permeátum oldalon tiszta ioncserélt víz áramlik, valamint a hőmérsékletpolarizációs hatás, amely értéke viszont a művelet során állandó. MD esetén a koncentrációpolarizáció fluxuscsökkentő hatása elhanyagolható a hőmérsékletpolarizációéhoz képest. OD esetében csak koncentráció polarizációs hatás jelentkezik, mely a membrán mindkét oldalán jelen van és értéke a besűrítés előrehaladtával folyamatosan nő.

5.2. Gyümölcsle besűrítések eredményei

A modellkísérleteket követően mind a négy vizsgált gyümölcs tükrösített, elősűrített levével elvégeztem a besűrítéseket. A bogyók préselésében, a nyers lé tükrösítésében és elősűrítésében az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek tanszék munkatársai és PhD hallgatói is segítségemre voltak. A kísérleteket előbb labor, majd félüzemi méretben végeztem el, hogy megvizsgáljam mekkora az elérhető legmagasabb sűrítmény koncentráció, valamint, hogy a léptéknövelés milyen változást okoz a tapasztalt fluxus és koncentráció értékekben.

5.2.1. Labor méretű besűrítések eredményei

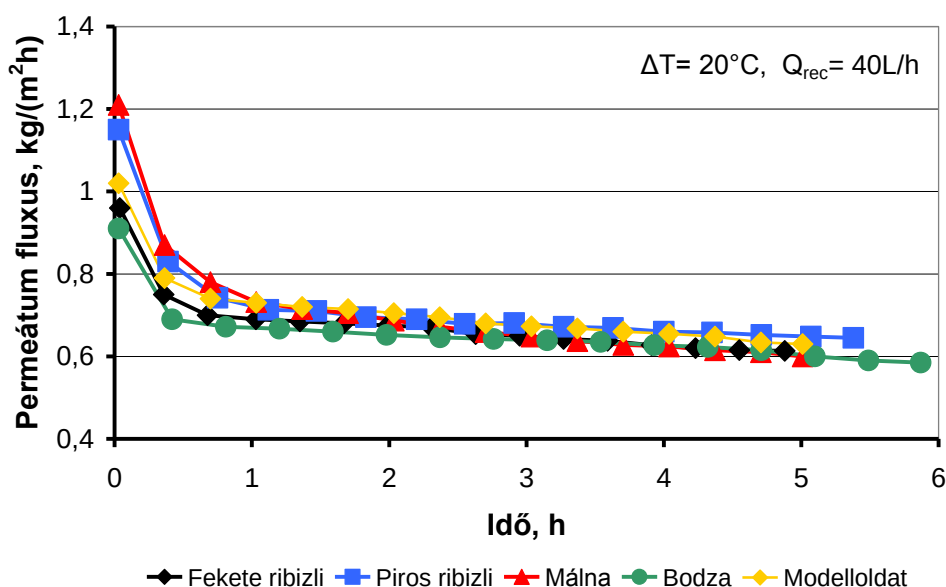
A labor méretű gyümölcsle besűrítési kísérleteimet ugyanazon a berendezésen végeztem el, amelyen a modelloldatokat is vizsgáltam. A berendezés alkalmas mindkét anyagátadási membránművelet elvégzéséhez. A kísérletek összehasonlíthatósága érdekében, minden esetben azonos mennyiségű gyümöcsleből indultam ki. Célom a lehető legmagasabb szárazanyag tartalom elérése volt.

5.2.1.1. Laborméretű MD kísérletek eredményei

Laboratóriumi méretben a gyümöcslevek besűrítését különböző hőmérséklet különbségek alkalmazása mellett végeztem el. A legmagasabb fluxus értékeket $\Delta T = 20\text{ °C}$ alkalmazása során tapasztaltam. A permeátum fluxus értékek időbeli változását a 34. ábra szemlélteti.

Az ábrán megfigyelhető, hogy mind a négy vizsgált gyümöcsle hasonlóan viselkedett a besűrítések során. A fluxusgörbék fedik egymást, jelentősebb eltérés csak a kezdeti értékekben és a művelet időszükségletében tapasztalható. A kezdeti magasabb fluxus értékek, $0,95 - 1,2\text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ a művelet első órájában nagymértékben lecsökkentek ($0,7 - 0,75\text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$). Ezt követően a csökkenés üteme lelassult és a fluxusok időbeli lefutása telítési görbe alakot vett fel. Megfigyelhető, hogy az azonos

műveleti paraméterek mellett végzett modelloldatos besűrítés görbéje szinte egybeesik a gyümölcslevekével.

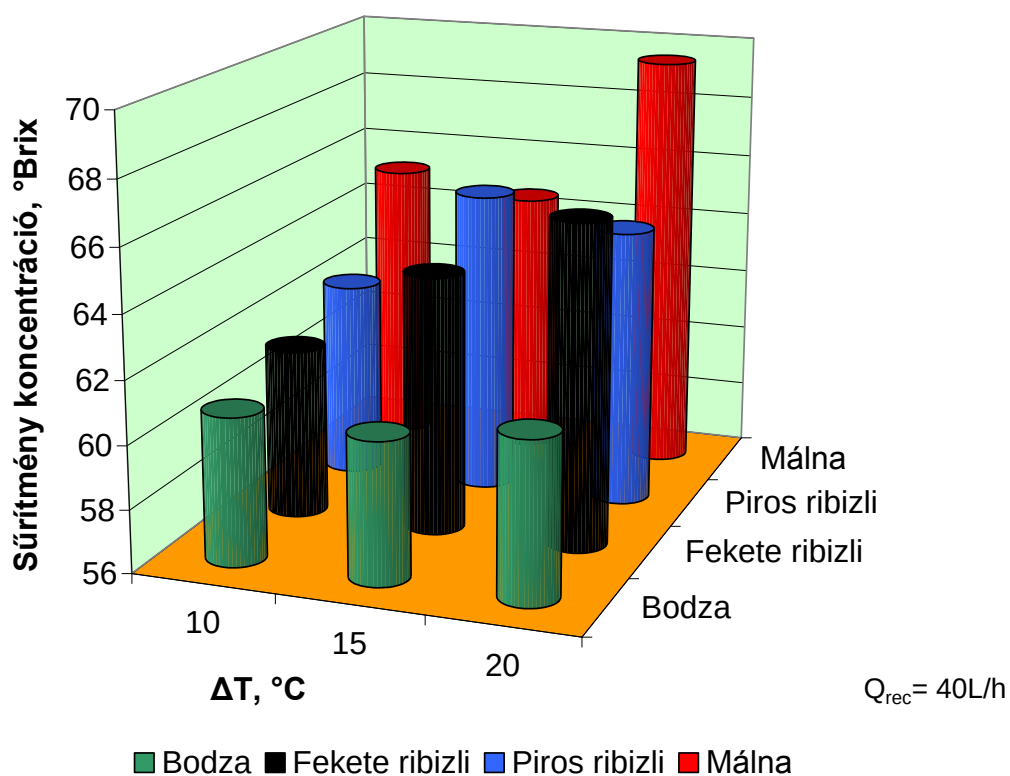


34. ábra. A vizsgált gyümölcslevek permeátum fluxusának változása az MD besűrítés során

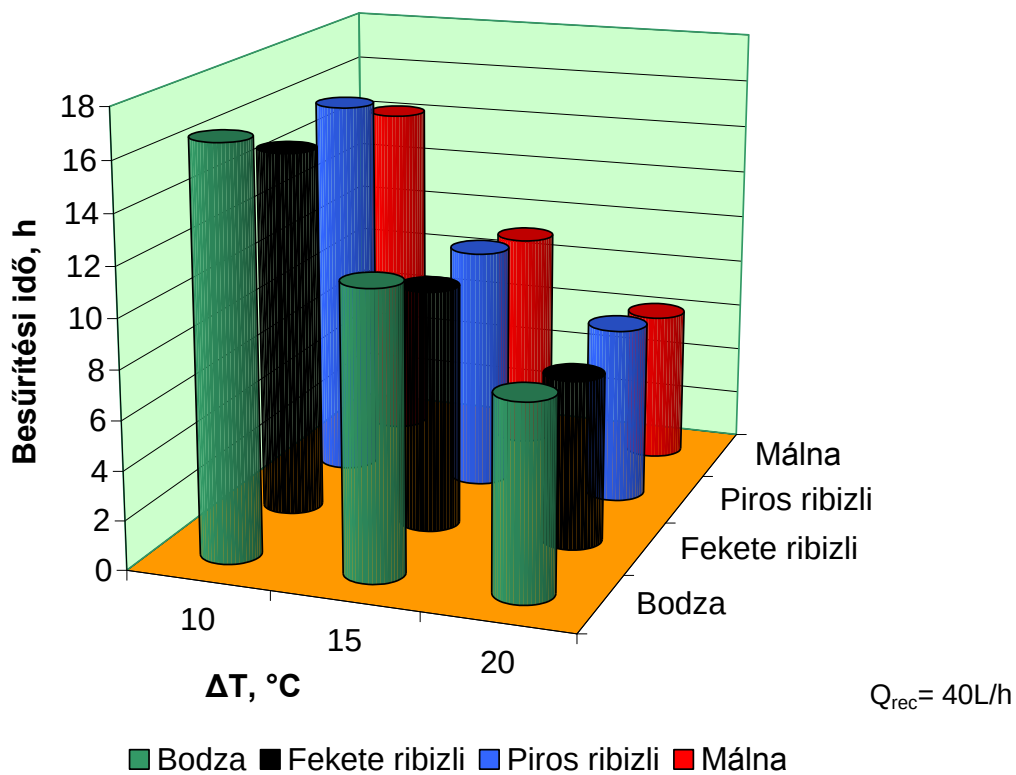
A görbék lefutása jól jellemzi az MD folyamatát, a kezdeti gyors csökkenés után beállt egy stabilnak nevezhető állapot, ahol a folyamat hajtóereje állandó, és a lassú csökkenés a gyümölcslé koncentráció, a sűrűség és viszkozitás növekedésének és ebből következően az áramlási viszonyok megváltozásának a következménye. A málna és a piros ribizli esetében a folyamat magasabb fluxus értéken indult el (1,18 - 1,2 kg/(m²h)), mint a fekete ribizli és a bodza esetében (0,92 – 0,96 kg/(m²h)). Ez az eltérés abból adódott, hogy a gyümölcslevek kiindulási szárazanyag tartalma nem volt ugyanakkora, ami a besűríthetőség és az elérhető végső szárazanyag tartalom szempontjából nem tekinthető jelentős különbségnek.

A maximálisan elért koncentrációk gyümölcsönként és az alkalmazott hőmérséklet különbség függvényében a 35. ábrán láthatóak. Az ezekhez tartozó sűrítési idők a 36. ábráról olvashatóak le. A 35. ábrán megfigyelhető, hogy mindegyik gyümölcs esetében sikerült 60 °Brix feletti végső szárazanyag tartalmat elérni. A gyümölcsök közül a legnehezebbnek a bodza besűrítése bizonyult, látható, hogy ennél a gyümölcsnél voltak a legalacsonyabbak a végső koncentrációk. A bodza levet még a nagyobb hajtóerők segítségével sem sikerült 61 °Brix-nél töményebbre sűríteni.

A 35. ábrán látható eredmények felvetik a gyümölcsök beltartalmi összetevőinek, ezen belül is főleg a színanyagok, az antocianinok és polifenolok szerepét azok besűríthetőségében. Megfigyelhető már a 34. ábrán is, hogy a legmagasabb permeátum fluxusa a málnának volt, ezt követte a piros ribizli, a fekete ribizli, végül a bodza. Ez a sorrend még inkább megmutatkozik a 35. ábrán.



35. ábra. Az elért végső szárazanyag tartalom (MD)



36. ábra. A besűrítés ideje különböző hőmérséklet különbségek alkalmazása mellett (MD)

A 35. és 36. ábrákon látható függvények a gyümölcsök színe alapján követik egymást. Az 5.2.3. fejezetben bemutatott analitikai vizsgálatok eredményei magyarázatot adnak az egyes gyümölcsök besűrités során tapasztalt viselkedésére, a gyümölcsök besűrités alatt tapasztalt úgynevezett sorrendjére. Az analitikai vizsgálatok eredményei közül a 46. ábrán látható antocianin tartalom változás adja erre a legjobb magyarázatot. A beltartalmi összetevők besűritethezősége gyakorolt hatásával bővebben az 5.2.3. fejezetben kívánok foglalkozni.

A legmagasabb végkoncentrációt a málna esetében értem el, 69,5 °Brix, 20 °C hőmérséklet különbség alkalmazása mellett. A 36. ábrán látható, hogy ehhez a művelethez volt szükség a legrövidebb időre, mindössze 6,23 órára. Megfigyelhető, hogy a magasabb hőmérséklet különbség alkalmazása nem volt jelentős hatással a maximálisan elérhető szárazanyag tartalomra, mindössze néhány °Brix az eltérés gyümölcsfajtánként, jelentős hatással volt viszont a besűritési időre, a szignifikáns csökkenés mind a négy gyümölcsnél megfigyelhető.

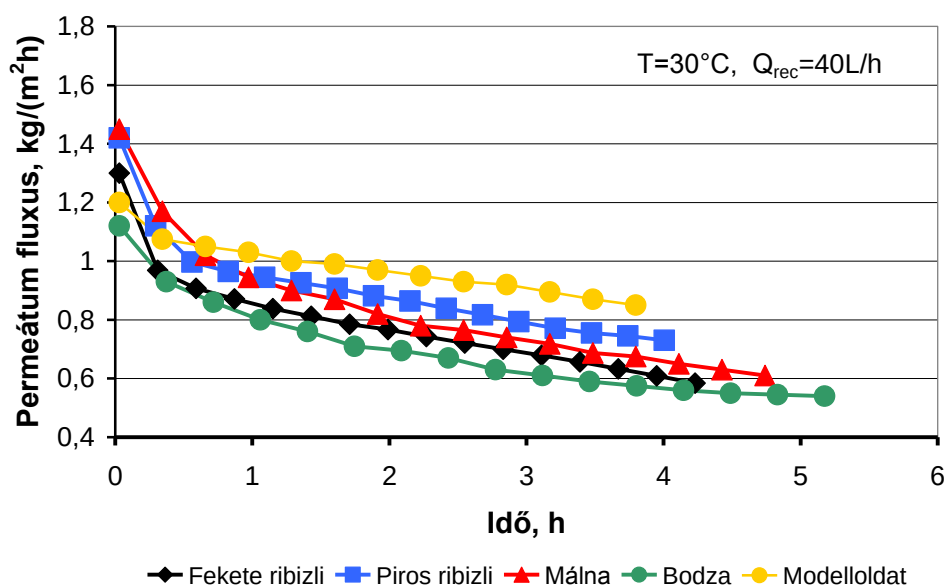
Az MD eredményeket összefoglalva megállapítható, hogy laboratóriumi méretben a membrán desztilláció az alkalmazott hőmérséklet különbségek mellett alkalmas mind a négy vizsgált gyümölcsfajta levének 60 °Brix szárazanyag tartalom fölé történő besűritésére. A maximálisan elért közel 70 °Brix érték versenyképes lehet a jelenleg használatos bepárlással szemben.

5.2.1.2. Laborméretű OD kísérletek eredményei

Ozmotikus desztillációval is elvégezve a kísérleteket labor méretben hasonlóan biztató eredményeket kaptam, mint az MD esetében. A 30 °C üzemi hőmérséklet és 40 L/h recirkulációs térfogatáram mellett elvégzett méréseket a 37. ábra mutatja be.

Ahogy az MD esetében, így itt is megállapítható, hogy a vizsgált gyümölcslevek hasonlóan viselkedtek a besűritési művelet során. A fluxusgörbék alakja gyümölcsönként hasonló, de nem fedik egymást úgy, mint az előző műveletnél. Az egyik legfontosabb és legszembeötlőbb eltérés az MD-vel végzett besűritési kísérletek eredményeihez képest a permeátum fluxus időbeli lefutása. Itt is megtalálható a kezdeti gyors csökkenésű szakasz, de azt követően nem lassul le olyan mértékben a csökkenés üteme, mint ahogy azt az MD-nél tapasztaltam. Ez a gyorsabb ütemű fluxus csökkenés egyrészt a gyümölcslé koncentráció emelkedésének – mint ahogy tapasztalható volt az MD esetében is – másrészt a hajtóerő folyamatos csökkenésének a következménye. A szakaszos üzemű OD művelet sajátossága, hogy az alkalmazott sóoldat a művelet előrehaladtával a gyümölcsléből a membránon keresztül átment víznek köszönhetően felhígul. Így míg a gyümölcslé koncentrációja növekszik, vízaktivitása csökken, addig a sóoldat koncentrációja csökken, vízaktivitása nő.

Szakaszos üzemben ez a jelenség még a gyümölcsle mennyiségéhez viszonyítva 4-5-ször nagyobb mennyiségű sóoldat alkalmazása mellett sem küszöbölhető ki.

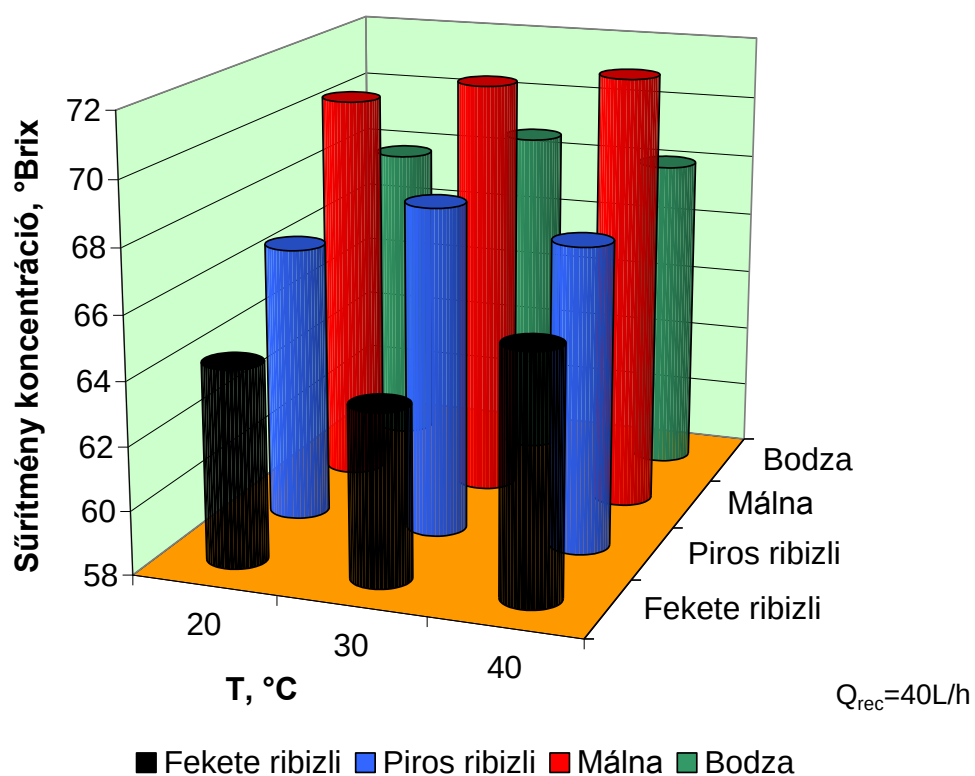


37. ábra. A vizsgált gyümölcslevek permeátum fluxusának változása az OD besűrítés során

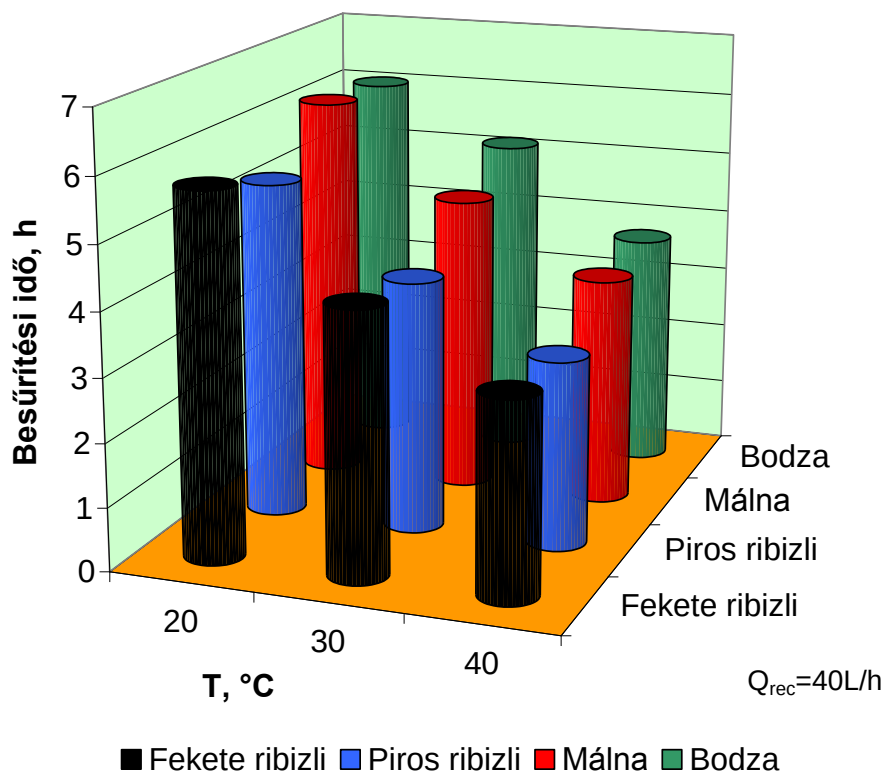
OD esetében jobban megmutatkoznak a fajták jellegéből adódó beltartalmi különbségek, a fluxusok alapján a legnehezebben besűríthető leve ebben az esetben is a bodzának volt, míg a legjobban besűríthető a piros ribizli. A két gyümölcsle permeátum fluxusa között tapasztalt különbség a művelet egésze során $\sim 0,2 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ érték körül volt.

A 37. ábrát összehasonlítva a 34. ábra értékeivel látható, hogy az alkalmazott üzemi paraméterek mellett ozmotikus desztillációval magasabb permeátum fluxus érhető el, mint membrán desztillációval, így az adott mennyiségű permeátum elvételéhez szükséges idő kevesebb, vagyis a besűrítés gyorsabban végezhető el. Jól szemlélteti ezt a 39. ábra, amelyen a besűrítéshez szükséges idő látható a különböző üzemi hőmérsékletek mellett. Megfigyelhető, hogy még a szobahőmérsékleten végzett OD időszükséglete is kevesebb volt, mint a 36. ábrán látható $\Delta T = 20^\circ\text{C}$, azaz a legnagyobb hajtóerő mellett végzett MD műveleté.

Nemcsak a besűrítési idő, de az elért maximális sűrítmény koncentráció tekintetében is kedvezőbbnek mutatkozott az OD (38. ábra). A bodza esetében 67-69 °Brix közötti értéket sikerült elérnem, de a többi gyümölcs esetén is magasabb végkoncentráció értékek tapasztalhatóak, mint az MD-nél. Málna besűrítésénél mindhárom üzemi hőmérsékleten 70 °Brix feletti, 40 °C-nál közel 72 °Brix szárazanyag tartalmat sikerült elérnem.



38. ábra. Az elért végső szárazanyag tartalom (OD)



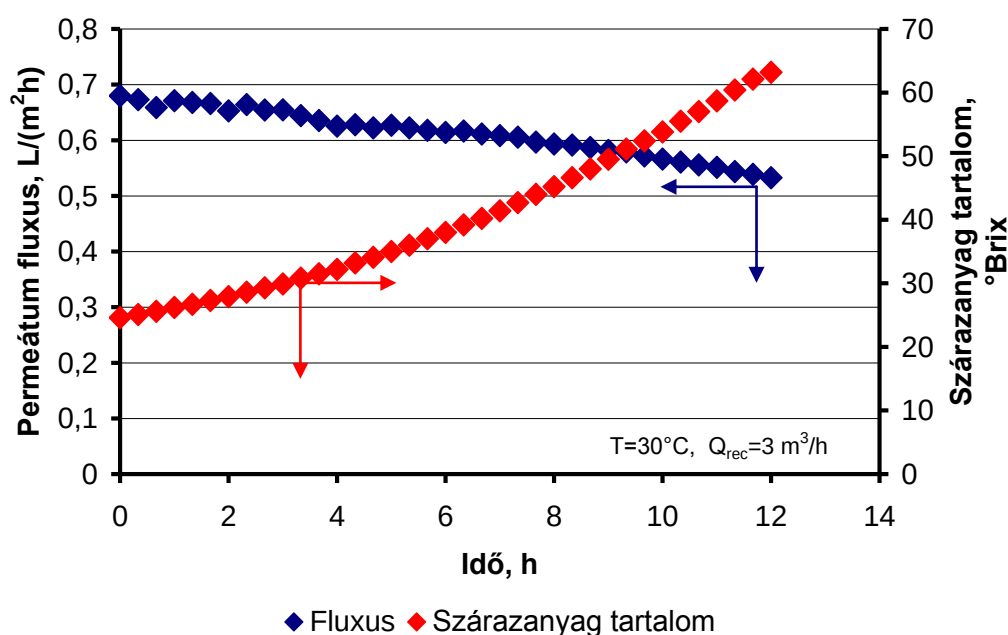
39. ábra. A besűrítés ideje különböző üzemi hőmérsékletek alkalmazása mellett (OD)

A laborméretű gyümölcslé besűrítési kísérletek eredményeiből megállapítható, hogy mindkét művelet alkalmas a vizsgált bogyós gyümölcsök leveinek magas (60 – 72 °Brix) szárazanyag tartalomra történő betöményítésére. OD alkalmazásával magasabb végkoncentrációt sikerült elérni rövidebb idő alatt, ami azt jelenti, hogy a vizsgált tartományokban az OD-nál nagyobb hajtóerő állítható elő, mint az MD esetében. Nagyobb, esetleg 30, vagy 40 °C hőmérséklet különbség alkalmazásával az MD művelet is felgyorsítható, de fontos figyelembe venni a gazdaságossági tényezőt is, mivel ekkora hőmérséklet különbség előállításához a permeátum oldalon fagypont közeli, vagy az alatti hőmérsékletre van szükség még akkor is, ha a gyümölcslevet 40 °C-ra melegítjük fel.

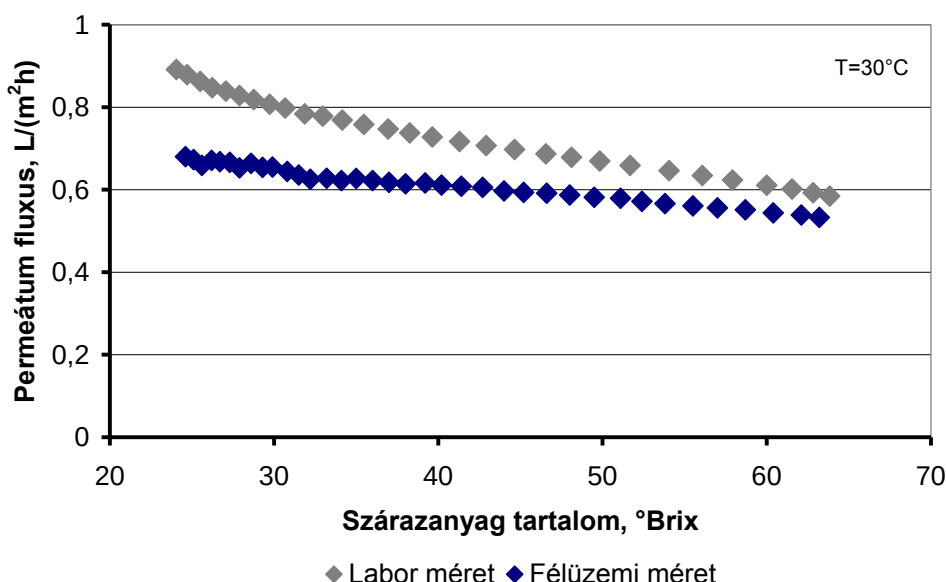
5.2.2. Félüzemi méretű besűrítések eredményei

Félüzemi méretű OD kísérleteimet Tolcsván a Fitomark '94 Kft. telephelyén végeztem egy az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek tanszék által tervezett berendezésen. A félüzemi kísérletekhez mérésenként minimum 100 liter gyümölcslére volt szükség. A vizsgált gyümölcsökből csak a fekete ribizliből állt rendelkezésemre ehhez elegendő mennyiség.

Az OD méréseket 30 °C-on végeztem, 3 m³/h recirkulációs térfogatáramot alkalmazva a membrán mindkét oldalán. A 100 liter 24,6 °Brix kiindulási szárazanyag tartalmú fekete ribizli lé besűrítés során tapasztalt permeátum fluxusát és a szárazanyag tartalom alakulását a 40. ábra szemlélteti. A 41. ábrán a labor és a félüzemi méretű fekete ribizli besűrítések fluxus értékeinek összehasonlítása látható a szárazanyag tartalom függvényében.

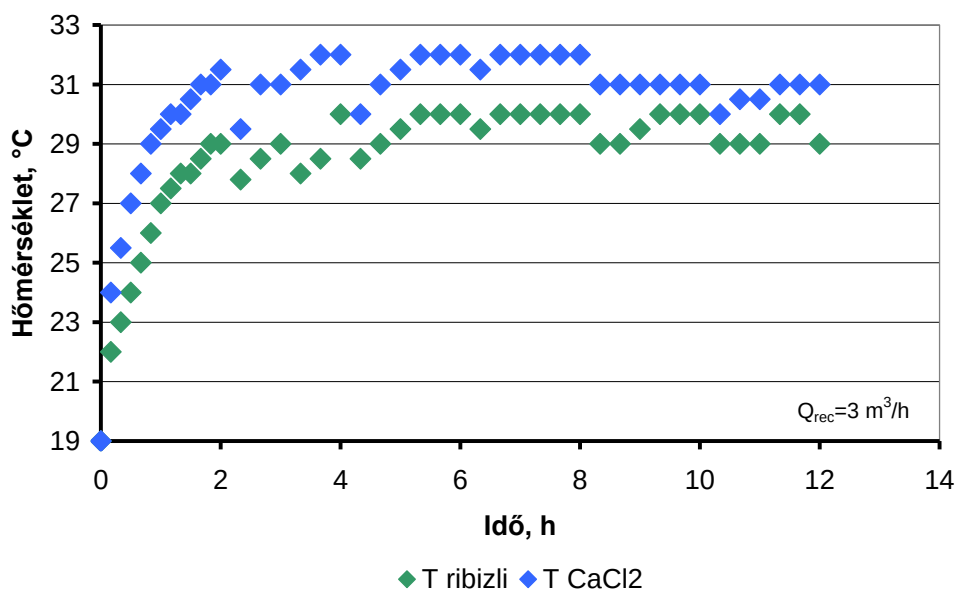


40. ábra. Fekete ribizli besűrítése félüzemi méretben (OD)



41. ábra. Feketeribizli besűritésének összehasonlítása félüzemi és labor méretben (OD)

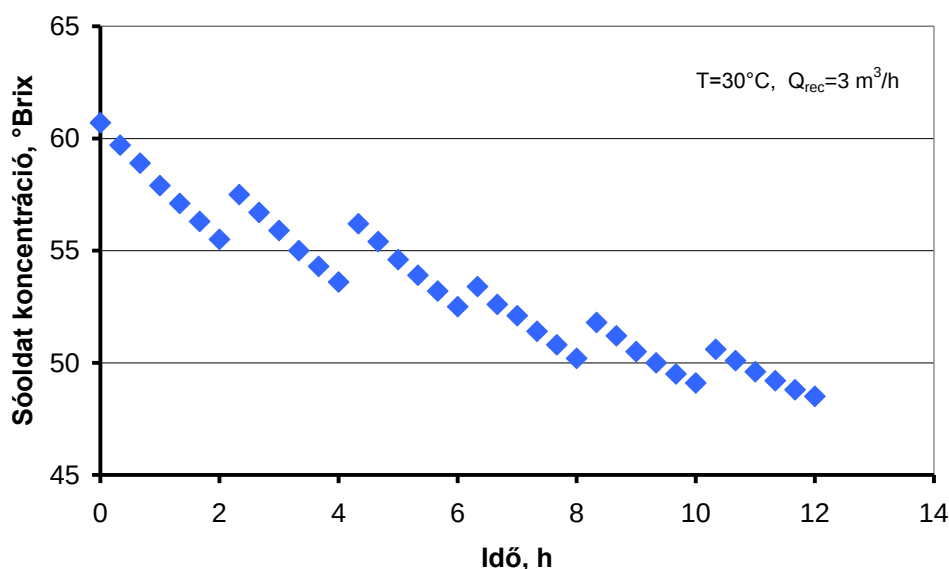
A fluxusgörbékét megvizsgálva az első fontos eltérés a labor méretű kísérletekhez képest a görbe meredeksége, a kezdeti gyorsan csökkenő szakasz hiánya. Félüzemi méretben inkább egy folyamatos ütemben csökkenő görbét figyelhetünk meg. A permeátum fluxus kezdeti értéke $0,68 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$, ami a 12 órás művelet végére $0,53 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ értékre csökken. Ezalatt a szárazanyag tartalom a kezdeti $24,6 \text{ °Brix}$ -ről elérte a $63,2 \text{ °Brix}$ értéket, ami megfelel a labor méretű kísérletek során tapasztalt eredményeknek. Összehasonlítva a félüzemi és labor méretű fekete ribizli besűrités permeátum fluxus értékeit (41. ábra) látható, hogy félüzemi méretben a kapott értékek alacsonyabbak. Ennek egyik oka, hogy az OD művelet során a betáp oldalról a membránon keresztül a sóoldatba kondenzáló vízgőz leadva kondenzációs hőjét, megemeli a sóoldat hőmérsékletét átlagosan 1 °C -al. Ezt a jelenséget labor méretben könnyen ki tudtam küszöbölni a permeátum oldal visszahűtésével, a tolcsvai telephelyen viszont nem állt rendelkezésemre megfelelő hűtés, így a sóoldat hőmérséklete a művelet alatt folyamatosan magasabb volt a gyümölcslé hőmérsékleténél (42. ábra). A másik ok a sóoldat alacsonyabb kezdeti koncentrációja. Míg labor méretben puriss-, addig félüzemi méretben 77-80 % tisztaságú CaCl_2 -t használtam az oldat elkészítéséhez. Ez azt eredményezte, hogy míg a laborban 65-70 °Brix sókoncentrációjú oldattal dolgoztam, addig félüzemi méretben az oldat kezdeti koncentrációja mindössze $60,7 \text{ °Brix}$ volt.



42. ábra. Az oldatok hőmérsékletének alakulása a félüzemi besűrítés során (OD)

A 42. ábrán megfigyelhető még egy mindkét oldat esetében periodikusan előforduló hőmérséklet csökkenés. Ennek oka, hogy az alkalmazott sóoldat koncentrációjának csökkenését a művelet során úgy lassítottam, hogy bizonyos időközönként átforgattam a sóoldali betáp tartály és a berendezés mellett elhelyezett sótartály tartalmait. A besűrítési műveletet megelőzően 230 liternyi tömény sóoldatot készítettem, amelyet két részre osztottam: 80 liter került a berendezés sóoldali betáp tartályába, melyben így még maradt hely a gyümölcsléből elvonandó víznek is, a maradékot egy tartályban helyeztem el a berendezés mellett. A két sóoldat időközönkénti összekeverésével lassítani tudtam a sókoncentráció csökkenését. Ezt a „regenerálási” műveletet először a második órában, majd ezt követően 100 percenként végeztem el egészen a kísérlet végéig. Mivel a berendezés mellett elhelyezett sótartályban az oldat hőmérséklete alacsonyabb volt, mint a rendszerben áramoltatotté, így a regenerálások alkalmával a CaCl_2 oldat hőmérséklete átlagosan 1 °C-al csökkent. Az ábrán megfigyelhető, hogy a sóoldat csökkenését minden esetben követte a ribizli lé hőmérséklete, megtartva a közöttük lévő ~ 1 °C-os különbséget.

Az alkalmazott sóoldat koncentrációjának változását a besűrítés folyamán a 43. ábra szemlélteti. Jól látható a folyamatos „regenerálás” hatása, megfigyelhető, hogy ez a művelet első felében 2-2,5; a második felében 1-1,5 °Brix koncentrációnövekedést okozott. Az összesen 230 liternyi 60,7 °Brix kezdeti koncentrációjú sóoldat a 12 órás besűrítés végére 48,5 °Brix-re hígult fel a membránpórusokon átdiffundált víznek köszönhetően.



43. ábra. A sóoldat koncentrációjának változása a félüzemi besűrítés során

Elttekintve a besűrítési művelet során jelentkezett, az adott esetben nem kiküszöbölhető fluxuscsökkentő hatásoktól, félüzemi méretben ozmotikus desztillációt alkalmazva sikerült a fekete ribizli levét a labor méretben tapasztalt mértékhez közeli értékre töményítenem. Mivel a vizsgált négy bogyós gyümölcs hasonlóképpen viselkedett a labor méretű OD besűrítések során, feltételezem, hogy ugyanígy viselkednének a léptéknövelést követően is. Tehát megállapítható, hogy a művelet félüzemi méretben is alkalmas a vizsgált levek magas szárazanyag tartalomra történő besűrítésére.

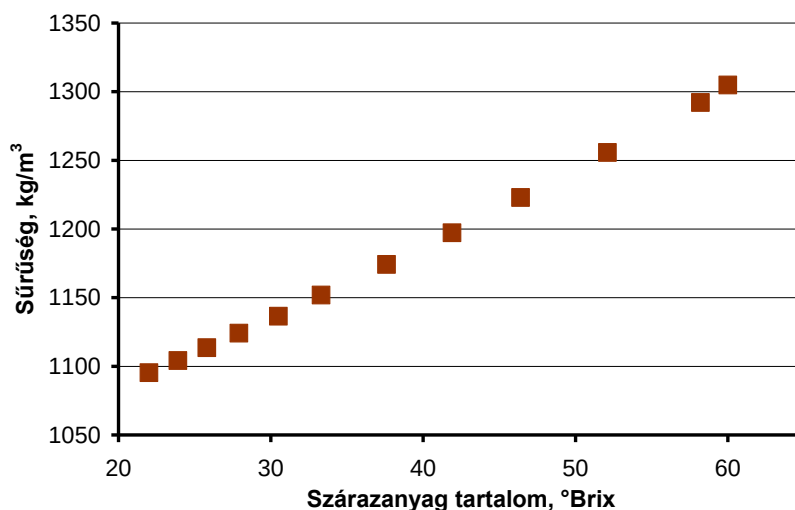
5.2.3. Analitikai vizsgálatok eredményei

A besűrítési kísérleteket követően analitikai vizsgálatokat végeztem, hogy megvizsgáljam a gyümölcslevek fizikai és beltartalmi paramétereinek változását, valamint a műveletek hatását azok mennyiségére.

A modelloldatok és gyümölcslevek szárazanyag tartalmát minden kísérlet során folyamatosan mértem, ennek eredményei az adott besűrítések bemutatásánál található.

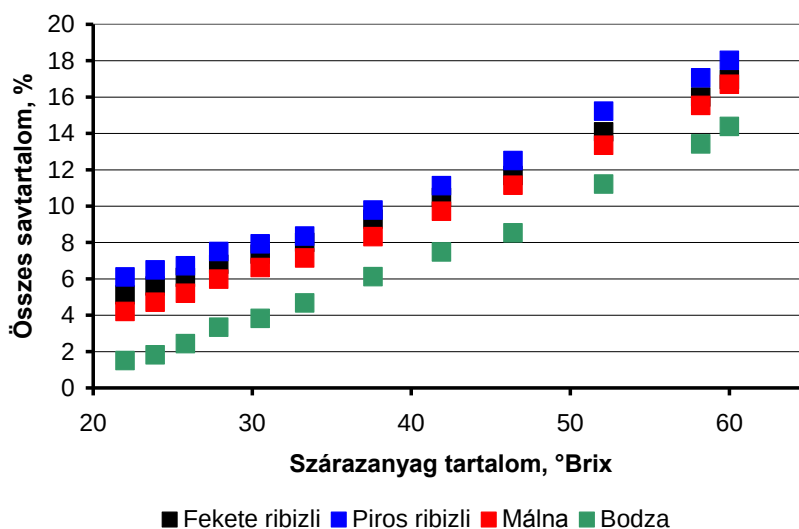
A szárazanyag tartalommal együtt vizsgáltam a gyümölcslevek sűrűségének változását a besűrítési folyamatok során. A kísérletek során a sűrűség a szárazanyag tartalom emelkedésével egyenes arányban növekedett (44. ábra). A vizsgált gyümölcsök kiindulási sűrűsége átlagosan $1090 - 1100 \text{ kg/m}^3$ érték körül volt, ami a 60°Brix szárazanyag tartalmat elérve $1300 - 1310 \text{ kg/m}^3$ értékre emelkedett.

A 44. ábrán a vizsgált gyümölcslevek átlagos sűrűségének változása látható a besűrítési folyamat során a szárazanyag tartalom függvényében.



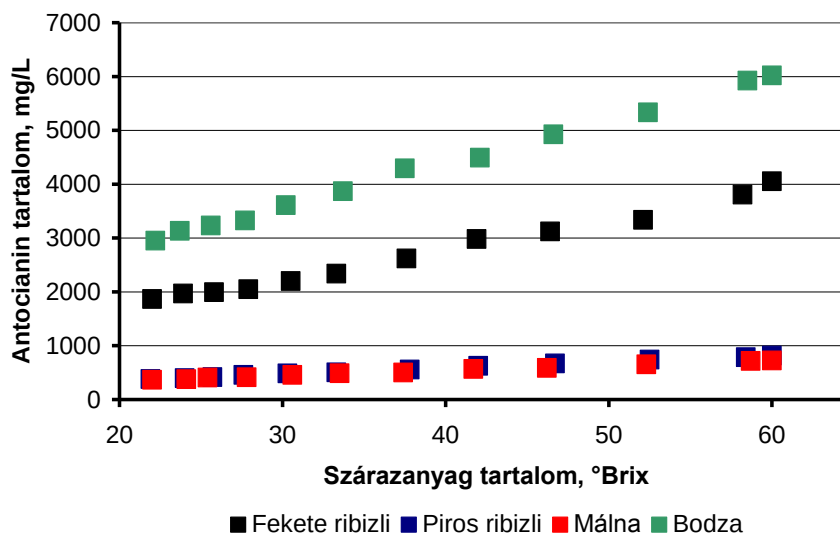
44. ábra. A sűrűség átlagos változása a besűrítések során

Bogyósok esetén fontos a gyümölcslevek savtartalma, valamint annak változása. A 45. ábrán látható, hogy a savtartalom is egyenes arányban van a szárazanyag tartalom változásával, ami jól mutatja, hogy a savak nem tudnak átjutni a membrán pórusain, így koncentrációjuk megnövekszik a sűrítményekben, lecsökkentve ezzel azok pH értékét, elősegítve eltarthatóságukat.



45. ábra. Citromsavra kifejezett összes savtartalom változása a besűrítések során

A bogyósok egyik fontos antioxidáns tulajdonságú biológiai hatóanyaga az antocianin. Így fontosnak tartottam megvizsgálni a két besűrítési művelet erre az összetevőre gyakorolt hatását. A vizsgálatokat spektrofotometriás módszerrel végeztem. Azt tapasztaltam, hogy hasonlóan a sűrűséghez és a savtartalomhoz, az antocianin tartalom is egyenesen arányos összefüggésben van a gyümölcslevek koncentrációjával, vagyis a membrán az antocianinokat sem engedi át a permeátum oldalra sem MD, sem pedig OD esetében. A kapott eredmények a 46. ábrán láthatóak.



46. ábra. A vizsgált gyümölcsök átlagos antocianin tartalmának változása a besűrítések során

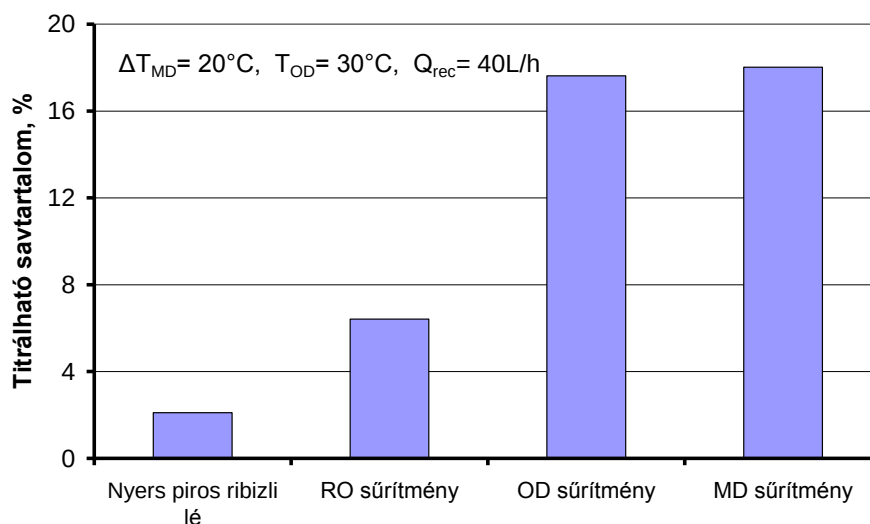
A besűrítési műveletek kezdetén a legmagasabb kiindulási antocianin tartalma a bodzának volt (2950,93 mg/L), ezt követte a fekete ribizli (1868,19 mg/L), a piros ribizli és a málna antocianin tartalma a másik két gyümölcsnél jóval alacsonyabb, közel azonos értékű volt. Az ábrán megfigyelhető antocianin tartalmak megfelelnek a gyümölcsök színének, azaz a legmagasabb antocianin tartalma a legsötétebb színű bodzának volt, majd a fekete ribizlinek és végül a legkevesebb a két világosabb színű piros ribizlinek és málnának. Az eredetileg is magas antocianin tartalom, valamint annak növekedése a besűrítési műveletek során magyarázatot ad a korábban megfigyelt besűríthetőségi sorrendre. A 34 – 39. ábrákon megfigyelt függvények jó ismételéssel a gyümölcsök színe alapján követik egymást, a bodza, fekete-, piros ribizli és málna sorrend mindegyiken megmutatkozik, mind a permeátum fluxus, mind a szárazanyag tartalom, mind a sűrítési idő tekintetében. Ez alapján megállapítható, hogy a színnek, vagyis a gyümölcs polifenol tartalmának szerepe van annak besűríthetőségében. Valamint megfigyelhető, hogy a magas kiindulási antocianin tartalom hatással van a sűrítmények elérhető végső szárazanyag tartalmára, mindkét művelet esetében.

Az eredeti, kiindulási és végső antocianin tartalmak gyümölcsönként a 15. táblázatban találhatók. Látható, hogy az eredeti antocianin tartalom a gyümölcslevek előkezelése során is emelkedett, amely az alkalmazott elősűrítésnek (NF, RO) az eredménye. A besűrítési műveletek végére a kiindulási antocianin tartalom jelentős mértékben megnövekedett, leginkább figyelemre méltó a bodzasűrítmény 6019,89 mg/L-es antocianin tartalma, de nem elhanyagolható a fekete ribizli sűrítmény 4053,65 mg/L-es értéke sem. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy mind az MD, mind az OD művelettel rendkívül jó antioxidáns tulajdonságú sűrítmények állíthatók elő a vizsgált gyümölcsökből.

15. táblázat. A vizsgált gyümölcsök antocianin tartalmának változása a besűrítés folyamán

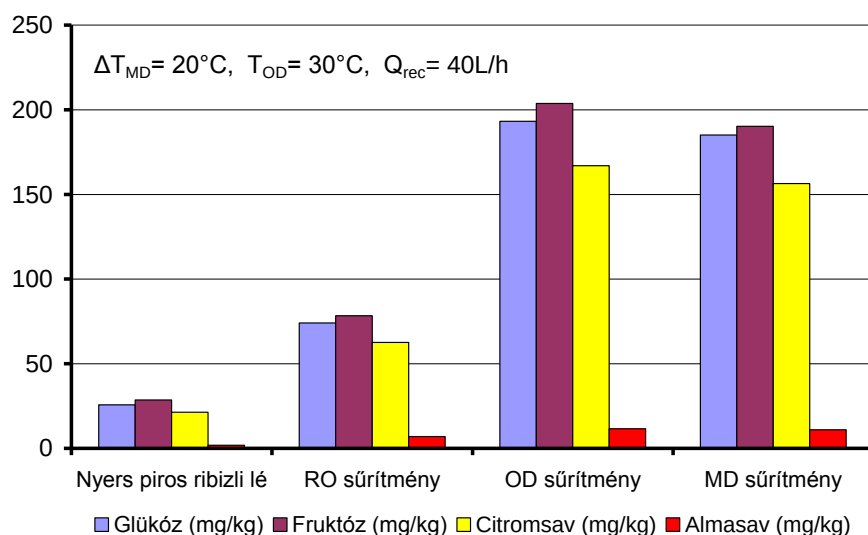
Gyümölcs	Antocianin tartalom (mg/L)		
	<i>Eredeti lé</i>	<i>Kiindulási (MD/OD)</i>	<i>Végső (MD/OD)</i>
Fekete ribizli	1287,52	1868,19	4053,65
Piros ribizli	348,75	381,05	815,43
Málna	301,45	366,57	725,80
Bodza	2545,68	2950,93	6019,89

A következőkben néhány egyéb beltartalmi jellemző változását a teljes besűrítési folyamat során, azaz a nyers létől kezdve az elő-sűrítményen keresztül egészen a végtermékig, a piros ribizlivel végzett vizsgálatok eredményeivel szeretném bemutatni. Vizsgáltam a piros ribizli nyers lé, RO sűrítmény (előkezelt lé), valamint az MD és OD sűrítmények titrálható savtartalmát, glükóz és fruktóz tartalmát, a szerves savak közül a citrom- és almasav tartalmát, valamint az összes fenol tartalmát.



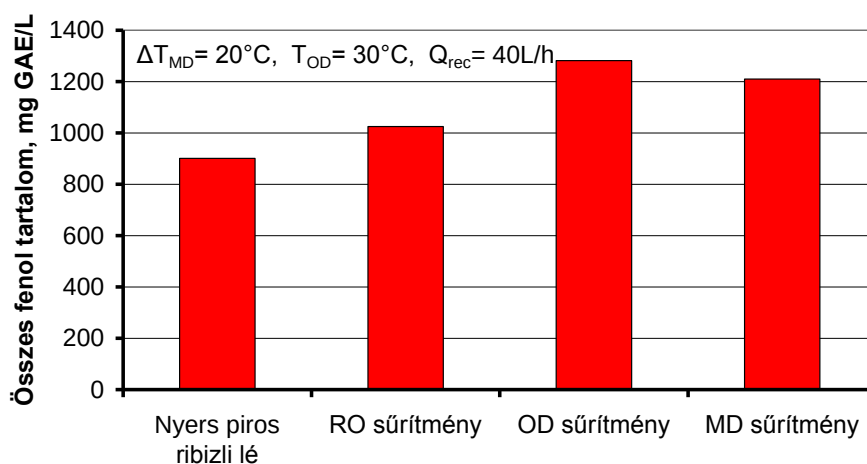
47. ábra. Piros ribizli savtartalmának változása a teljes besűrítési folyamat során

A 47. ábrán a savtartalom változása látható a teljes művelet során. A nyers ribizli lé 2 %-os savtartalma már az előkezelés során is növekszik, közel háromszoros értékre, majd ezt követően a végsűrítés során a 45. ábrán már bemutatott módon emelkedik a végső 18 % körüli értékre mindkét anyagátadási művelet esetében.



48. ábra. A fekete ribizli beltartalmi értékeinek változása a teljes besűrítési folyamat során

A fruktóz, glükóz, citrom- és almasav tartalom alakulását mutatja be a 48. ábra, amelyen megfigyelhető, hogy mind a négy vizsgált összetevő koncentrációja növekszik a besűrítési folyamat során. Mindkét vizsgált szerves sav tartalma a titrálható savtartalomnál megfigyelt tendenciával növekszik a teljes besűrítési folyamat során. Figyelemre méltó a sűrítmény 180 – 200 mg/kg-os glükóz és fruktóz tartalma, de nem elhanyagolható a 150 – 170 mg/kg értékű citromsavtartalom sem. Megfigyelhető, hogy mindkét művelet (MD/OD) hasonló mértékben növeli a vizsgált beltartalmi összetevőket.



49. ábra. A piros ribizli fenol tartalmának változása a teljes besűrítési folyamat során

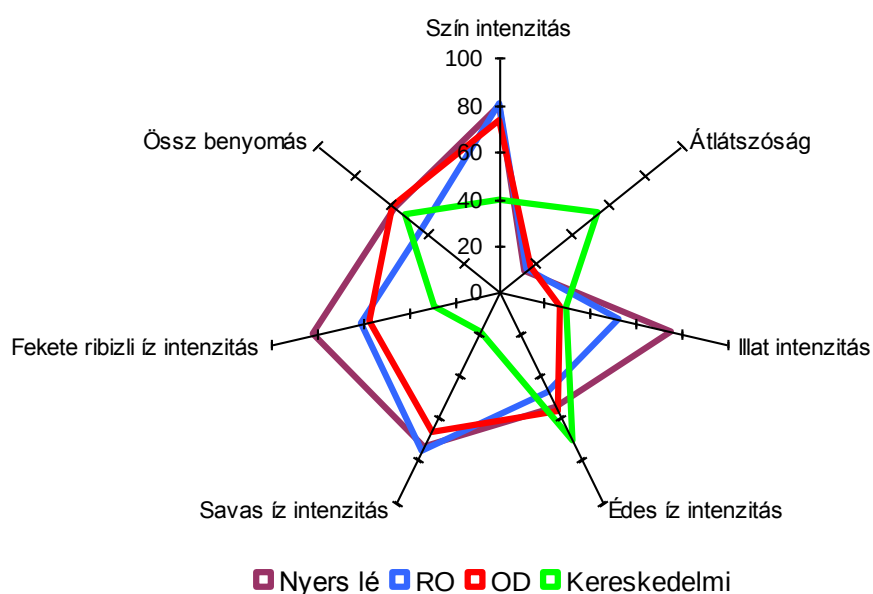
Az antocianin tartalom mellett fontos az egyéb fenolos összetevők vizsgálata, amelyek ugyancsak jelentős antioxidáns tulajdonsággal rendelkeznek. A 49. ábra a piros ribizli összfenol tartalmának

változását mutatja a teljes besűrítési folyamat során galluszsav egyenértékben kifejezve. Az ábrán látható, hogy a korábban tapasztalt tendencia, vagyis, hogy a vizsgált paraméter koncentrációja a szárazanyag tartalom növekedésével együtt emelkedik, itt kisebb mértéken jelentkezik. Bár a nyers lé kezdeti 900 mg/L fenoltartalma a besűrítéseket követően 1200 mg/L értékre növekedett, ez jóval elmarad az antocianin tartalom vizsgálata során tapasztalt tendenciától. Ezen paraméter esetében is megállapítható, hogy mindkét anyagátadási membránművelet hasonlóképpen dúsítja a vizsgált gyümölcslevek fenolos összetevőit.

5.2.4. Az érzékszervi profil analízis eredményei

A beltartalmi tényezők analitikai vizsgálata mellett fontosnak tartottam, hogy a kapott sűrítményeket érzékszervi vizsgálatnak is alávetsem. Ezért profilanalízist végeztem a nyers, előkezelt, OD-val besűrített, valamint egy a kereskedelmi forgalomban kapható fekete ribizli lé összehasonlítására. Az eredményeket az 50. ábrán látható érzékszervi profil diagramon foglaltam össze.

Az összehasonlított tulajdonságok a következők voltak: szín intenzitás, átlátszóság, illat intenzitás, édes és savas íz intenzitás, fekete ribizli íz intenzitás, valamint az összbenyomás. A diagramon jól látható, hogy a független bírálók a szín intenzitásban a nyers, előkezelt és besűrített levek között nem találtak jelentős különbséget, míg szerintük a kereskedelmi forgalomban kapható ribizli lé színe jóval halványabb volt (a kapott érték közel fele a másik háromnak). Ugyanez a tendencia megfigyelhető az átlátszóság tekintetében is.



50. ábra. Fekete ribizli érzékszervi minősítése

Érdekes eredménye lett az illat intenzitások összehasonlításának, megfigyelhető, hogy a legintenzívebb illata a nyers lének volt és látható, hogy már az előkezelés is csökkentette az illékony illatanyagok koncentrációját, ami a besűrítés során tovább csökkent a kereskedelmi ribizli lé esetében tapasztalt érték alá. Ebből az eredményből arra lehet következtetni, hogy a membránon a vízgőz mellett a besűrítési műveletek során egyéb illékony komponensek, mint például az illatanyagok is átjutnak.

Édes és savas íz érzetben a bírálók nem találtak jelentős különbséget a nyers lé és a sűrítmény között, ami alátámasztja az analitikai mérések eredményeit, vagyis hogy bár növekedett a sűrítmény cukorkoncentrációja, de ezzel párhuzamosan a savtartalma is, így a két íz összhatása változatlan maradt. Nem így a cukrozott és savtalanított kereskedelmi ribizli lé esetében, amelyet a bírálók a legédesebbnek és legkevésbé savas ízűnek találtak. Ugyancsak ezzel magyarázható a sűrítmény nyers léhez képest alacsonyabb fekete ribizli íz intenzitás értéke, amelyet a megemelkedett cukros és savas ízek összessége tompított el, de még így is duplája a kereskedelmi lé által kapott értéknek.

Az összbenyomás alapján a sűrítmény nem különbözik az eredeti nyers létől, ami jellegzetes fekete ribizli ízének és megfelelően mély színének köszönhető. E tulajdonság alapján a kereskedelemben kapható ribizli lé sem marad le nagyon, amit a kellemesen édes és az enyhén savas ízének köszönhet, annak ellenére, hogy színe és fekete ribizli íze elmarad az eredeti és a sűrítmény e tulajdonságaitól.

Az analitikai vizsgálatok és az érzékszervi minősítés eredményei alapján kijelenthető, hogy az általam készített sűrítmények magas tápértékű, jó minőségű termékek, amelyeket visszahígítva kellemes gyümölcslel kapható.

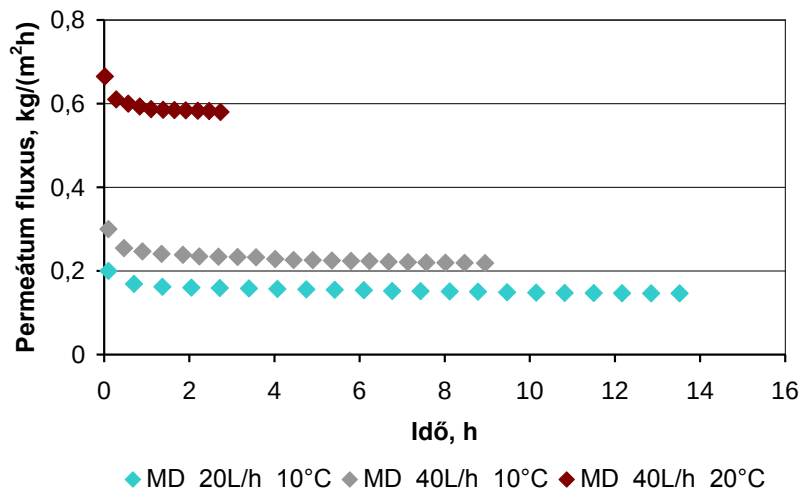
5.3. A gyümölcslel sűrítés matematikai modellezése

A modelloldatokkal és gyümölcslevekkel végzett kísérletek eredményei alapján olyan matematikai modell felállítását tűztem ki célul, amely megmutatja a műveleti paraméterek hatását a permeátum fluxusra, valamint összehasonlíthatóvá teszi a két műveletet a vizsgált tartományokon belül.

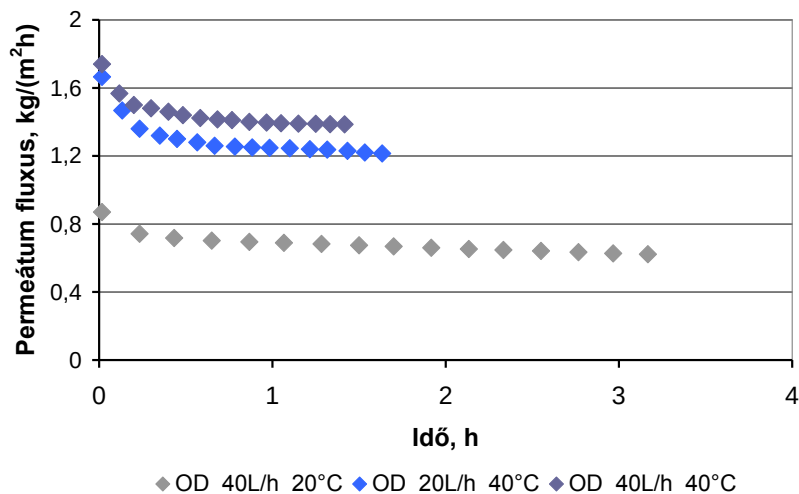
5.3.1. Permeátum fluxus modellezése

A mérési eredmények alapján átlagfluxusokat számoltam, mind a membrán-, mind az ozmotikus desztillációra, amelyek jól reprezentálják a membránon átment permeátum fluxus besűrítés művelet során bekövetkezett változását. Ezek az átlagfluxus értékek az 51. és 52. ábrákon láthatóak. Mindkét ábrán megfigyelhető, hogy a fluxusok értékeinek időbeli lefutása telítési görbe

alakot vesz fel, vagyis egy kezdeti magasabb értékről a művelet előrehaladtával folyamatosan lassulva tart egy végső alacsonyabb érték felé.



51. ábra. Permeátum fluxus időbeni lefutása MD alkalmazása esetén



52. ábra. Permeátum fluxus időbeni lefutása OD alkalmazása esetén

A permeátum fluxusok modellezéséhez dinamikus modellt alkalmaztam, amely előnye, hogy állandói fizikailag értelmezhető mennyiségek:

$$\frac{J - J_0}{J_{ss} - J_0} = 1 - e^{-\frac{t}{T_i}} \quad (35)$$

ahol J_0 – maximális permeátum fluxus (kg/m²h)

J – permeátum fluxus (kg/m²h)

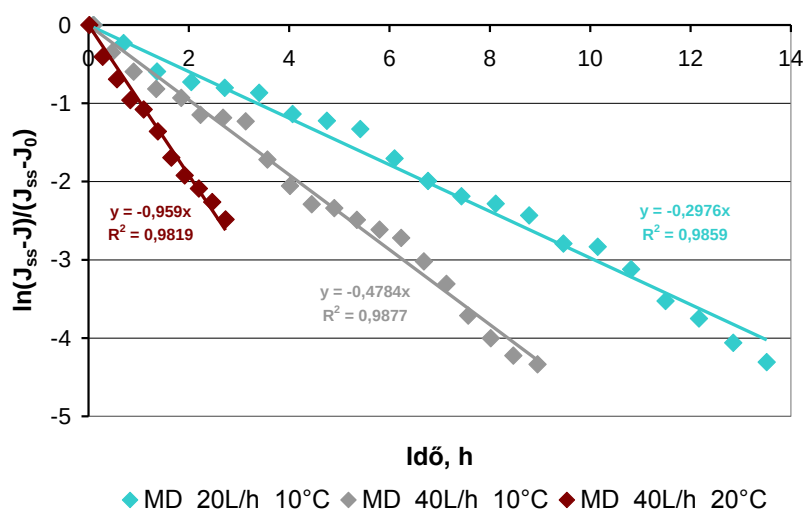
J_{ss} – állandósult (Steady State) permeátum fluxus (kg/m²h)

t – besűrítési idő (h)

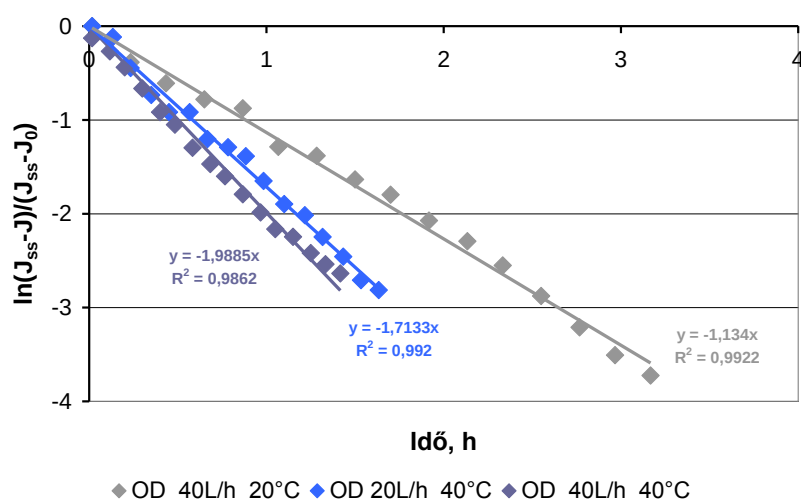
T_i – időállandó (h)

Az egyenletben szereplő változók értékei az 51. és 52. ábráról meghatározhatóak.

A felállított dinamikus modell illeszkedését az 53. és 54. ábrák mutatják, mind MD, mind pedig OD esetén. Megfigyelhető, hogy a mért fluxus értékek determinációs együtthatói minden esetben 0,98 – 0,99 között változnak, így 5 %-os konfidencia intervallumban mindegyik fluxusgörbe illeszkedése jónak mondható, vagyis a dinamikus modell a vizsgált tartományokban jól alkalmazható.



53. ábra. A dinamikus modell illeszkedésének ellenőrzése és az időállandók meghatározása MD esetén



54. ábra. A dinamikus modell illeszkedésének ellenőrzése és az időállandók meghatározása OD esetén

Az 35. egyenlet átalakításával, valamint az 52. és 53. ábrák alapján az időállandók (T_i) értékei számolhatóak. Az egyenlet két oldala az átrendezést követően:

$$\ln \frac{J_{ss} - J}{J_{ss} - J_0} = -\frac{t}{T_i} \quad (36)$$

Az egyenlet megfelel egy $y = ax + b$ egyenes egyenletének. A b tengelymetszet értéke nulla, így az időállandó egyenlő a meredekség reciprokával, azaz $T_i = -\frac{1}{a}$. Az egyes esetekhez tartozó a értékek az 53. és 54. ábrákról leolvashatóak. Az így kapott időállandók értékeit a 16. és 17. táblázat tartalmazza:

16. táblázat. A T_i időállandó alakulása MD esetében

ΔT (°C)	Q_{rec} (L/h)	T_i (h)
10	20	3,36
10	40	2,09
20	40	1,04

17. táblázat. A T_i időállandó alakulása OD esetében

T (°C)	Q_{rec} (L/h)	T_i (h)
20	40	0,88
40	20	0,58
40	40	0,5

A magasabb hőmérséklet, hőmérsékletkülönbség és recirkulációs térfogatáram alkalmazásával az időállandók értékei mindkét művelet esetén lecsökkenek, ami azt jelenti, hogy a besűrítési folyamat hamarabb megy végbe. Az ozmotikus desztilláció alacsonyabb időállandói jól mutatják, hogy a művelettel a vizsgált tartományokban rövidebb idő alatt érhető adott sűrítmény koncentráció, mint a membrán desztillációval.

5.3.2. Az időállandók modellezése

A dinamikus modell legfontosabb jellemzője a T_i időállandó. Azt fejezi ki, hogy ha a permeátum fluxus értéke a besűrítés során változatlanul akkora lenne, mint a besűrítés kezdetének pillanatában, akkor a J_{ss} állandósult permeátum fluxus T_i idő alatt állna be. A dinamikus modell függ az alkalmazott műveleti paraméterektől, hőmérséklettől, hőmérsékletkülönbségtől és a

recirkulációs térfogatáramtól. A mérési eredményeim alapján a T_i időállandókat a következő összefüggésekkel írtam fel:

$$T_{i_{MD}} = B_{MD} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\Delta T_0} \right)^{m_{MD}} \cdot \left(\frac{Q_{rec}}{Q_{rec_0}} \right)^{n_{MD}} \quad (37)$$

$$T_{i_{OD}} = B_{OD} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{m_{OD}} \cdot \left(\frac{Q_{rec}}{Q_{rec_0}} \right)^{n_{OD}} \quad (38)$$

ahol B, m, n – állandók, amelyek elsősorban a műveleti paraméterektől függnnek

$\Delta T, T$ – az alkalmazott hőmérsékletkülönbség és hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)

$\Delta T_0, T_0$ – viszonyítási hőmérsékletkülönbség és hőmérséklet (10; 20 $^{\circ}\text{C}$)

Q_{rec} – az alkalmazott térfogatáram (L/h)

Q_{rec_0} – viszonyítási térfogatáram (20 L/h)

Az m és n állandók grafikus úton, a hőmérsékletek és térfogatáramok linearizálásával határozhatóak meg. Ezek ismeretében B a 37. és 38. egyenletekből kifejezhető (18. táblázat).

18. táblázat. Az m és n állandók értékei MD és OD esetén

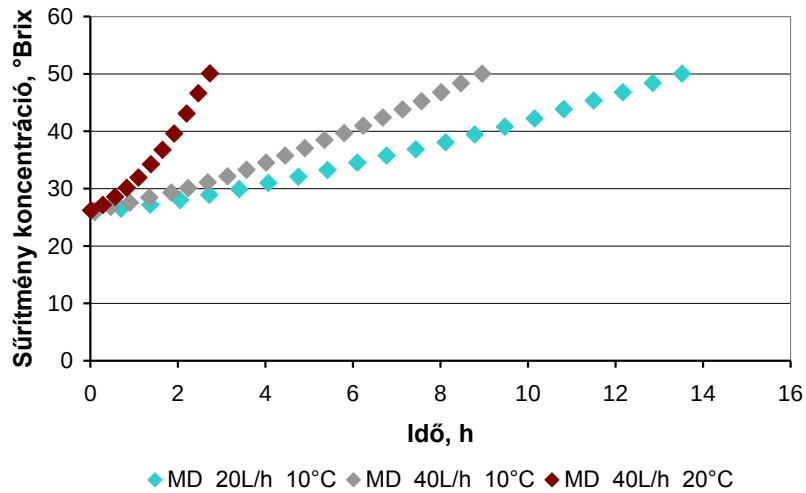
	m	n	B
MD	-1,01	-0,685	3,36
OD	-0,815	-0,214	1,02

5.3.3. A gyümölcsle koncentrációk változásának modellezése a besűrités során

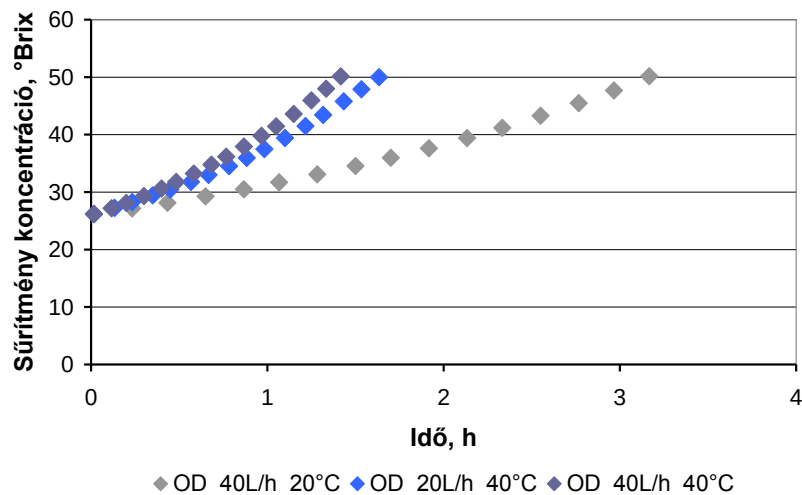
Mint ahogy azt az előző fejezetben a gyümölcsleves kísérletek ismertetésénél bemutattam, mindkét művelettel legalább 60 - 65 $^{\circ}\text{Brix}$ szárazanyag tartalmú sűrítményt lehet előállítani. A koncentrációk időbeni változásának modellezéséhez az összehasonlíthatóság érdekében a sűrítmény koncentrációt 50 $^{\circ}\text{Brix}$ -ben maximalizáltam.

A sűrítmény koncentrációjának növekedését is az alkalmazott hőmérséklet, hőmérsékletkülönbség és térfogatáram befolyásolja. A paraméterek növelésével csökken a sűrítési idő, vagy a kívánt koncentráció hamarabb elérhető a vizsgált tartományokon belül.

A modellezéshez a kísérleti eredmények alapján számított átlagos koncentráció értékeket határoztam meg, melyek időbeni lefutását a különböző műveleti paraméterek mellett MD esetében az 55., OD esetében az 56. ábra mutatja be.



55. ábra. A sűrítmény koncentrációjának változása az idő függvényében (MD)



56. ábra. A sűrítmény koncentrációjának változása az idő függvényében (OD)

A sűrítmény koncentráció időbeni lefutásának leírására a következő összefüggést alkalmaztam:

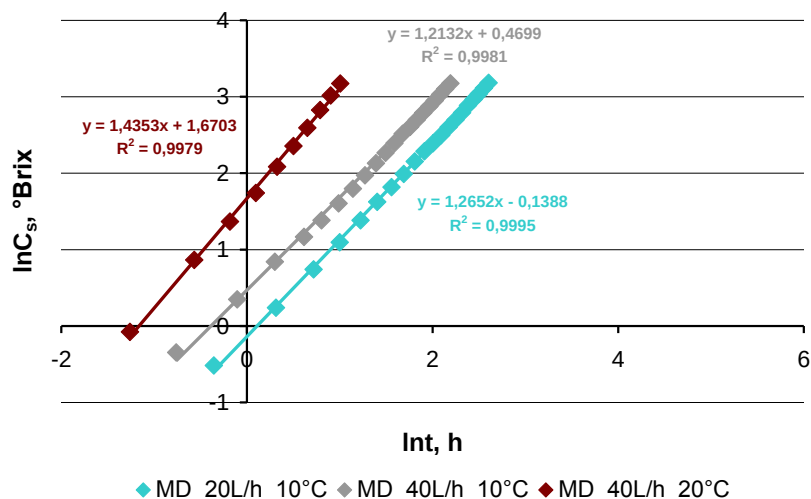
$$C_s = a'' \cdot t^{b''} \quad (39)$$

ahol C_s – sűrítmény (retentátum) koncentráció (°Brix)

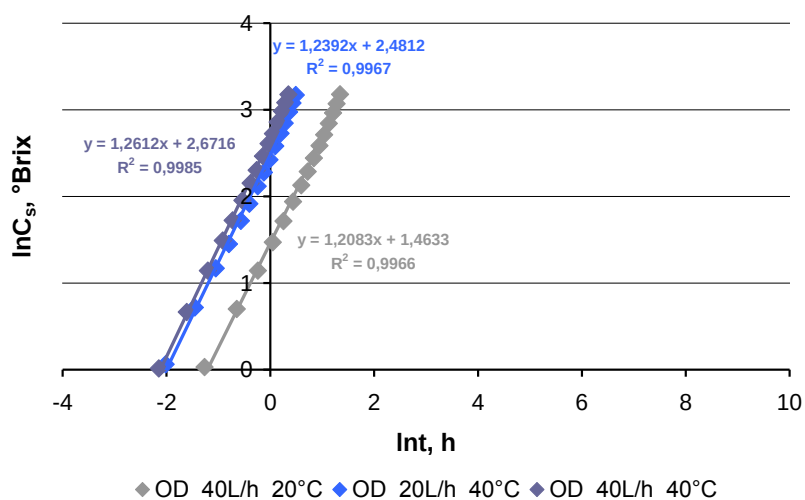
a'', b'' – konstans értékek

t – a besűrítés ideje (h)

A modell konstans értékeinek meghatározásához linearizáltam a változókat: a sűrítmény koncentrációt és a besűrítés időt. A számítás egyszerűsítéséhez a sűrítmény koncentrációt az origóból indítottam (57. és 58. ábra). A linearizálással kapott egyenesek egyenleteiből meghatároztam az a'' és b'' konstansok értékeit.



57. ábra. A sűrítmény koncentráció és idő linearizált összefüggései (MD)



58. ábra. A sűrítmény koncentráció és idő linearizált összefüggései (OD)

A mérési eredmények alapján a mindkét műveletre meghatározott konstans értékeket a 19. és 20. táblázatok mutatják be.

19. táblázat. Mérési eredmények alapján meghatározott konstans értékek (MD)

ΔT (°C)	Q_{rec} (L/h)	a''	b''
10	20	0,87	1,2652
10	40	1,6	1,2132
20	40	5,32	1,4353

20. táblázat. Mérési eredmények alapján meghatározott konstans értékek (OD)

T (°C)	Q_{rec} (L/h)	a''	b''
20	40	4,32	1,2083
40	20	11,96	1,2392
40	40	14,46	1,2612

A sűrítmény koncentráció és a sűrítési idő kapcsolatára felírt és a mérési eredményekre illesztett modell minden esetben 0,99 feletti determinációs értékkel rendelkezik, vagyis alkalmazható és jól leírja a közöttük lévő összefüggést. A konstansok értékei az egyes műveletekre közel azonosak, kivéve az OD esetében a 20 °C és 40 L/h műveleti paraméterek melletti a'' értékét, amely nagymértékben eltér a többi paraméterkombináció mellett kapott értékektől. Az eltérés oka az alacsonyabb hőmérséklet alkalmazásában keresendő, amely hatása már a sűrítmény koncentráció időbeli lefutásának diagrammján (56. ábra) is megfigyelhető hosszabb besűrítési időt eredményez. A számolás miatt az origóból induló függvényeket linearizáltam, így a valós koncentráció meghatározására felírt modell képlete, úgy módosul, hogy a kezdeti koncentrációt (C_0) minden esetben hozzá kell adni az egyenlet jobb oldalához:

$$C_s = a'' \cdot t^{b''} + C_0 \quad (40)$$

5.4. Költségbecslés és gazdaságossági elemzés

A modelloldattal végzett, majd a gyümölcsleves labor és félüzemi kísérletek eredményei alapján gazdaságossági elemzést készítettem, melyben kiszámoltam, hogy a vizsgált gyümölcslevekből fajlagosan mekkora költséggel állíthatunk elő jó minőségű, megfelelő szárazanyag tartalmú sűrítményeket a két anyagátadási membránművelet alkalmazásával. A

gazdaságossági számításokat $5 \text{ m}^3/\text{nap}$ térfogatáramú, átlagosan 23°Brix kiindulási szárazanyag tartalmú tükrösített, elősűrített gyümölcslelé besűrítésére végeztem el.

Az MD és OD kísérletek eredményei alapján megállapítható, hogy bármely műveletet alkalmazva $5 \text{ m}^3 23^\circ\text{Brix}$ szárazanyag tartalmú gyümölcsleléből kiindulva átlagosan $3,2 \text{ m}^3$ víz eltávolítását követően $1,8 \text{ m}^3 65^\circ\text{Brix}$ szárazanyag tartalmú sűrítmenyt kapunk.

A költségek növekedésével a kapacitás arányosan növekszik. Feltételezhető, hogy mind a membrán desztilláció esetén mind az ozmotikus desztillációs eljárásnál az üzemi membránmodulokra igaz, hogy azonos hidrodinamikai és anyagátadási feltételeket biztosítva az átlagfluxusok gyakorlatilag egyenlők:

$$J_{uzemi} \approx J_{labor} \quad (41)$$

Az összköltség meghatározásához egyszerűsített költségfüggvényt alkalmaztam, mely a következő összetevőkből áll: Összköltség = Beruházási költségek + Üzemeltetési költségek, azaz

$$\begin{aligned} \ddot{O}K &= BK + \ddot{U}K \\ [Ft/\ddot{e}v, \text{ vagy } Ft/m^3 \text{ sűrítmeny dimenzióval}] \end{aligned} \quad (42)$$

A beruházási költség általában egyszeri kiadás, de a berendezések amortizációját is figyelembe véve áttértem a Ft/év dimenzióra. Az üzemeltetési költség számításánál napi 20 óra sűrítési időt és évi 300 munkanapot vettem alapul. Ezenkívül figyelembe vettem azt is, hogy a berendezés minden részének saválló acélból kell készülnie.

5.4.1. Költségek MD alkalmazása esetén

A szükséges membránfelületet a membránon átment víz térfogatáramából és annak fluxusából számítottam ki:

$$A_{membran_{MD}} = \frac{W_{viz}}{J_{uzemi_{MD}}} \quad (43)$$

ahol $W_{viz} = 3,2 \text{ m}^3/\text{nap}$ – az eltávolítandó víz (permeátum) mennyisége

$J_{uzemi_{MD}} = 0,6 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h}) = 0,012 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{nap})$ – a membránon átment víz fluxusa, $\Delta T = 15 - 20$

$^\circ\text{C}$ hőmérsékletkülönbség alkalmazása esetén

Ezekkel az értékekkel számolva:

$A_{membran_{MD}} = 266,67 \text{ m}^2$ – a szükséges membránfelület

Az adatokból $266,67 \text{ m}^2$ szükséges membránfelületet kaptam. Ennek a membránfelületnek a biztosításához 11 darab a Microdyn-Nadir GmbH által gyártott és forgalmazott MD 300 TS 2L típusú, 25 m^2 felületű modulra van szükség. Így a beépített membránfelület $A_{\text{membranbeepített}_{MD}} = 275 \text{ m}^2$.

5.4.1.1. Az MD beruházási költségei (BK_{MD})

Az MD berendezés beruházási költségére ipari vagy irodalmi adat nem állt a rendelkezésre, ezért részletes számolást végeztem. Kiszámoltam az egyes berendezések költségeit, majd ezeket összeadva, megkaptam az összes beruházási költséget. A beruházási költségek a membránmodulok, a meleg oldali hőcserélő, a hűtőagregát, a szivattyúk, valamint a műszerek, költségeiből tevődnek össze. Ehhez járul a tervezés, kivitelezés és csövezés költsége.

Membránmodul:

Az MD 300 TS 2L típusú membránmodulból 11 darab kell a szükséges membránfelület biztosításához. Egy modul ára 4.155.000 Ft, tehát a szükséges nagyságú membrán 45.705.000 Ft-ba kerül. A polipropilén membránok várható élettartama 3 év, így a modulok áránál 3 éves amortizációt vettem figyelembe:

$$BK_{\text{membran}_{MD}} = 15.235.000 \text{ Ft / év}$$

Hőcserélő:

A membrán meleg oldalán a betáp magasabb hőmérsékletének biztosításához hőcserélőre van szükség. A szükséges hőcserélőfelület meghatározásához kiszámítottam az MD berendezésben elpárologtatandó W_{viz} áram elpárologtatásához szükséges hőáramot:

$$q_{MD} = w_{\text{viz}} \cdot r_{\text{viz}} \quad (44)$$

ahol w_{viz} – az elpárologtatott víz tömegárama [kg/s]

$$w_{\text{viz}} = W_{\text{viz}} \cdot \rho_{\text{viz}} = 0,044 \text{ kg / s}$$

$$r_{\text{viz}} = 2200 \text{ kJ / kg} \text{ – a víz párolgáshője}$$

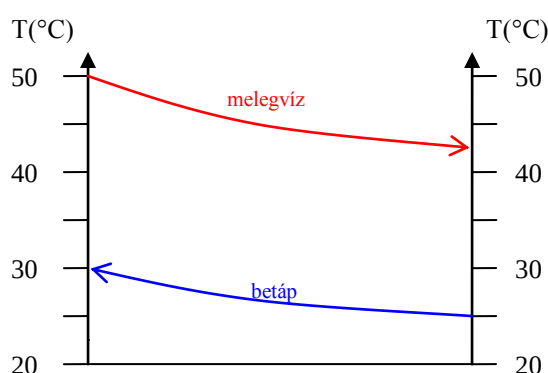
Az egyenletbe behelyettesítve $98,6 \text{ kW}$ értéket kaptam. Bármilyen jó hőszigetelés mellett is jelentkezik bizonyos mennyiségű veszteség. 20% veszteséggel számolva az elpárologtatáshoz szükséges hőáram: $q_{MD} = 116,16 \text{ kW}$.

Ezen hőáram biztosításához szükséges hőcserélő felület értékét a $q_{MD} = k_{MD} \cdot A_{hocsere\ell o_{MD}} \cdot \Delta T_{log_{MD}}$ képletből kifejezve határoztam meg:

$$A_{hocsere\ell o_{MD}} = \frac{q_{MD}}{U_{MD} \cdot \Delta T_{log_{MD}}} \quad (45)$$

ahol $U_{MD} = 2000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{K})$ – hőátbocsátási tényező (irodalomból választott érték)

$$\Delta T_{log_{MD}} = \frac{\Delta T_{nagy} - \Delta T_{kicsi}}{\ln \frac{\Delta T_{nagy}}{\Delta T_{kicsi}}} = 19,5^\circ \text{C} \text{ – logaritmikus hőmérséklet különbség (59. ábra)}$$



59. ábra. Az MD berendezés betáp oldali hőcserélő hőmérséklet profilja

Az adatok alapján $A_{hocsere\ell o_{MD}} = 2,978 \approx 3 \text{ m}^2$ hőcserélő felületet kaptam.

A hőcserélők piaci ára $110.000 \text{ Ft}/\text{m}^2$, vagyis a szükséges 3 m^2 felület hőcserélő beruházási költsége 330.000 Ft . 10 éves amortizációval számolva:

$$BK_{hocsere\ell o_{MD}} = 33.000 \text{ Ft} / \text{év}$$

Hűtőagregát:

A $\Delta T = 15 - 20^\circ \text{C}$ hőmérsékletkülönbség biztosításához a membrán permeátum oldalán állandó $8-10^\circ \text{C}$ -os hideg vizet kell áramoltatni. Ennek a hidegenergiának a biztosításához hűtőagregát szükséges. A hűtőagregát ára tartalmazza a hidegvíz megfelelő térfogatárammal történő áramoltatásához szükséges szivattyút, valamint a működéséhez szükséges műszereket, kiegészítő berendezéseket.

A szükséges hűtőagregát becsült értéke $2.000.000 \text{ Ft}$. 10 éves amortizációval számolva a bekerülési költség:

$$BK_{hutoagregat_{MD}} = 200.000 \text{ Ft} / \text{év}$$

Szivattyú:

A membrán két oldalán a betáp és a víz megfelelő keringtetéséhez centrifugál szivattyúkra van szükség. A hűtőagregát tartalmazza a hideg víz keringtetéséhez szükséges szivattyút így az itt nem szerepel. A betáp oldalon viszont a labor és félüzemi mérésektől eltérően nem egy, hanem két darab keringtető szivattyúra van szükség a megfelelő folyadéksebesség és térfogatáram biztosításához. A hőcserélő elé egy alacsonyabb térfogatáramú, de nagyobb emelőmagasságú, míg a modulok elé egy nagyobb térfogatáramú szivattyút kell beépíteni.

A hőcserélő elé egy 20 m³/h térfogatáramú szivattyú kerül, melynek ára: 270.000 Ft.

A modulok elé egy 60 m³/h - ás centrifugál szivattyú kerül, melynek ára: 650.000 Ft.

10 éves amortizációval számolva a szivattyúk bekerülési költsége:

$$BK_{szivattyu_{MD}} = 92.000 \text{ Ft / év}$$

Műszerek:

A berendezéshez szükséges műszerek, nyomásmérők, hőmérők árát 150.000 Ft - ra becsültem.

10 éves amortizációval számolva a bekerülési költség:

$$BK_{muszerek_{MD}} = 15.000 \text{ Ft / év}$$

Tervezés, kivitelezés:

A tervezés, alapozás, csövezés és kivitelezés költsége a teljes – membránok árát kivéve – beruházási költség 50%-át teszi ki, vagyis 1.700.000 Ft.

10 éves amortizációval számolva:

$$BK_{tervezes_{MD}} = 170.000 \text{ Ft / év}$$

Az MD berendezés teljes beruházási költségét részletezve a 21. táblázat tartalmazza.

21. táblázat. Az MD berendezés beruházási költségei

Berendezés	Ár (Ft)	Beruházási költség (Ft/év)
Membránmodul	45.705.000	15.235.000
Hőcserélő	330.000	33.000
Hűtőagregát	2.000.000	200.000
Szivattyúk	920.000	92.000
Műszerek	150.000	15.000
Tervezés, kivitelezés	1.700.000	170.000
Összesen	50.805.000	15.745.000

$$BK_{MD} = 15.745.000 \text{ Ft / év}$$

5.4.1.2. Az MD üzemeltetési költségei ($\ddot{U}K_{MD}$)

A membrán desztilláció üzemeltetési költségének nagy részét a víz elpárolgatása teszi ki. 3,2 m³ víz 20 óra alatt történő elpárolgatásához 116,16 kW energiára van szükség. Az ehhez szükséges hőmennyiség a következő képlettel számolható:

$$Q_{MD} = q_{MD} \cdot t \quad (46)$$

ahol $t = 72000 \text{ s}$ – egy nap ennyit működik a berendezés

A képletből $Q_{MD} = 8,364 \cdot 10^9 \text{ J}$ hőmennyiséget kaptam. Egy évre, azaz 300 napra számolva $2,51 \cdot 10^{12} \text{ J}$ energiára van szükség.

Az elpárolgatáshoz szükséges energiát a jelenleg legolcsóbb forrásból, vagyis távhővel biztosítva, melynek piaci ára $2,523 \cdot 10^{-6} \text{ Ft/J}$, az elpárolgatás költsége:

$$\ddot{U}K_{elparologtatas_{MD}} = 6,333 \cdot 10^6 \text{ Ft / év}$$

A másik jelentős üzemeltetési költség a hűtőagregát által elhasznált villamos energia költsége. Ez két részből tevődik össze.

A hűtőagregát üzemeltetési költségének nagyobb részét a hűtőkompresszor teszi ki. A kompresszor üzemeltetéséhez szükséges energia mennyiségét az elpárolgatáshoz szükséges energia egyharmadának vettem, így az naponta $2,788 \cdot 10^9 \text{ J}$, egy évre számolva $8,364 \cdot 10^{11} \text{ J}$ energiát jelent. A kompresszor működtetéséhez szükséges elektromos áram piaci ára $6 \cdot 10^{-6} \text{ Ft/J}$, így a hűtőkompresszor üzemeltetési költsége $5,02 \cdot 10^6 \text{ Ft/év}$.

Az üzemeltetési költség másik részét a hűtőagregátban lévő szivattyú működtetése jelenti, amely a hideg víz keringtetését végzi. Ez a szivattyú átlagosan 4 kWh energiát fogyaszt. Így az éves működtetési költsége $6,22 \cdot 10^5 \text{ Ft/év}$.

A hűtőagregát üzemeltetésének összes költsége:

$$\ddot{U}K_{hutes_{MD}} = 5,642 \cdot 10^6 \text{ Ft / év}$$

Az MD berendezés üzemeltetési költségének utolsó részét a betáp oldali két szivattyú működtetése adja. A szivattyúk együttesen 6,5 kW elektromos áramot fogyasztanak óránként, így az éves üzemeltetési költségük:

$$\ddot{U}K_{szivattyu_{MD}} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ Ft / év}$$

Az MD berendezés üzemeltetési költsége az egyes részköltségek összege:

$$\begin{aligned}\ddot{U}K_{MD} &= \ddot{U}K_{elparologtata_{s_{MD}}} + \ddot{U}K_{hute_{s_{MD}}} + \ddot{U}K_{szivattyu_{MD}} \\ \ddot{U}K_{MD} &= 1,3 \cdot 10^7 \text{ Ft / év}\end{aligned}$$

5.4.1.3. Az MD összköltsége ($\ddot{O}K_{MD}$)

A membrán desztillációval készített gyümölcsle sűrítmény előállításának költsége a berendezés beruházási (BK_{MD}) és üzemeltetési ($\ddot{U}K_{MD}$) költségeinek összege:

$$\begin{aligned}\ddot{O}K_{MD} &= BK_{MD} + \ddot{U}K_{MD} \\ \ddot{O}K_{MD} &= 2,875 \cdot 10^7 \text{ Ft / év}\end{aligned}$$

Napi $1,8 \text{ m}^3$ sűrítmény előállításával számolva ez fajlagosan

$$\ddot{O}K_{MD} = 53.240 \text{ Ft / m}^3$$

5.4.2. Költségek OD alkalmazása esetén

A szükséges membrán felületet az MD-nél már alkalmazott képlet segítségével számoltam ki:

$$A_{membran_{OD}} = \frac{W_{viz}}{J_{uzemi_{OD}}} \quad (47)$$

ahol $W_{viz} = 3,2 \text{ m}^3/\text{nap}$

$$J_{uzemi_{OD}} = 0,8 \text{ L/(m}^2\text{h)} = 0,016 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{nap)}$$

Az adatok képletbe helyettesítésével $A_{membran_{OD}} = 200 \text{ m}^2$ szükséges membránfelületet kaptam. Ennek a membránfelületnek a biztosításához 8 darab MD 300 TS 2L típusú, 25 m^2 felületű modulra van szükség.

5.4.2.1. Az OD beruházási költségei (BK_{OD})

A művelet mechanizmusából adódóan az ozmotikus desztilláció nem igényel sem fűtést, sem hűtést. A kísérleti eredményekből megállapítható, hogy az OD fluxusa szobahőmérsékleten is megfelelő, bár magasabb hőmérsékleten végezve jóval kedvezőbb fluxus érhető el, de mint ahogy azt az MD gazdaságossági elemzésénél megfigyelhettük ez számottevő költségnövekedéssel jár, mind a beruházási, mind az üzemeltetési költségek esetében. Így OD alkalmazása esetén nincs

szükség sem hőcserélőre, sem hűtőagregátra. Szükség van viszont a felhígult sóoldat regenerálására, mivel az oldat előállítási költsége túl magas ahhoz, hogy minden nap újat készítsünk. A híg sóoldat regenerálást egy bepárló berendezéssel valósítom meg.

Az OD beruházási költsége így a következő részekeségekből tevődik össze: membrán modulok, szivattyúk, műszerek, bepárló, valamint az ezekhez kapcsolódó tervezés, alapozás, csövezés és kivitelezés költségei.

Membránmodul:

A szükséges membránfelület értékéből megkaptam, hogy az MD 300 TS 2L típusú membránmodulból 8 darabra van szükség. Egy modul ára 4.155.000 Ft, a szükséges nyolc darab ára 33.240.000 Ft. 3 éves amortizációval számolva a modulok beruházási költsége:

$$BK_{membran_{OD}} = 11.080.000 \text{ Ft / év}$$

Szivattyú:

A megfelelő térfogatáram biztosításához mindkét oldalra egy-egy 60 m³/h térfogatáramú centrifugál szivattyú szükséges. Ezek ára egyenként 650.000 Ft.

10 éves amortizációval számolva a szivattyúk beruházási költsége:

$$BK_{szivattyu_{OD}} = 130.000 \text{ Ft / év}$$

Bepárló:

A felhígult sóoldat regenerálásához el kell távolítani a besűrítési művelet során a membránon átment víz mennyiségét. Ez a művelet legegyszerűbben bepárlással végezhető el.

A kísérleti eredmények tapasztalatai alapján a kívánt fluxus biztosítása érdekében a napi 5 m³ gyümölcsle besűrítéséhez 20-25 m³ tömény (65 %-os) CaCl₂ oldat szükséges. 20 m³ tömény sóoldat a nap végére 23,2 m³-re, azaz 59,4 %-ra hígul fel, vagyis a bepárlóban naponta annyi vizet kell elpárologtatni amennyi a besűrített gyümölcsléből a sóoldatba került, azaz 3,2 m³-t.

3,2 m³ víz 150 °C-os gőzzel történő elpárologtatásához $A_{bepárl_{QD}} = 3,062 \approx 3,1 \text{ m}^2$ területű bepárlóra van szükség. Mivel a sóoldat bepárlásához egy csököteges hőcserélő is megfelelő, így a bepárló bekerülési költségét a hőcserélők átlagos piaci árán, azaz 110.000 Ft/m² számoltam.

A 3,1 m² területű bepárló bekerülési költsége 341.000 Ft.

10 éves amortizációval számolva a bepárló berendezés bekerülési költsége:

$$BK_{beparl_{QD}} = 34.100 \text{ Ft / év}$$

Műszerek:

A berendezéshez szükséges műszerek, nyomásmérők, hőmérők árát 100.000 Ft-ban határoztam meg.

10 éves amortizációval számolva a bekerülési költség:

$$BK_{\text{műszerek}_{OD}} = 10.000 \text{ Ft / év}$$

Tervezés, kivitelezés:

A tervezés, alapozás, csövezés és kivitelezés költsége, hasonlóan az MD-hez a teljes beruházási költség 50%-át teszi ki, vagyis 870.500 Ft, a fennmaradó rész a membránok ára.

10 éves amortizációval számolva:

$$BK_{\text{tervezés}_{OD}} = 87.050 \text{ Ft / év}$$

Az OD berendezés részegységenkénti beruházási költségeit a 22. táblázat mutatja be.

22. táblázat. Az OD berendezés beruházási költségei

Berendezés	Ár (Ft)	Beruházási költség (Ft/év)
Membránmodul	33.240.000	11.080.000
Szivattyúk	1.300.000	130.000
Bepárló	341.000	34.100
Műszerek	100.000	10.000
Tervezés, kivitelezés	870.500	87.050
Összesen	35.851.500	11.341.150

$$BK_{OD} = 11.341.150 \text{ Ft / év}$$

5.4.2.2. Az OD üzemeltetési költségei ($\ddot{U}K_{OD}$)

Az ozmotikus desztilláció üzemeltetési költségeinek fő részét nem maga a besűrítési művelet, hanem a felhígult sóoldat regenerációjának, azaz a bepárlás üzemeltetési költsége teszi ki. A napi $3,2 \text{ m}^3$ víz elpárologtatásához $2,53 \cdot 10^{10} \text{ J}$ energia kell. Egy évben ez $7,59 \cdot 10^{12} \text{ J}$ energiát jelent, ami $2,523 \cdot 10^{-6} \text{ Ft/J}$ költséggel számolva:

$$\ddot{U}K_{\text{bepárlás}_{OD}} = 1,915 \cdot 10^7 \text{ Ft / év}$$

Nem elhanyagolható a művelet hajtóerejének előállításához szükséges sóoldat költsége sem. Mivel a besűrítés és a regenerálás egymással párhuzamosan folyik, így két adag sóoldatra van szükség. Mint azt már korábban említettem a napi 5 m^3 gyümölcslé besűrítéséhez, hogy a kívánt fluxust biztosítani tudjuk legalább 20 m^3 tömény sóoldat szükséges. Ennek a mennyiségnek az előállításához 22.100 kg CaCl_2 szükséges. A félüzemi méretű kísérletek során használt 25 kg-os kiserelésben kapható CASO FCC SOLVAY által gyártott 80% tisztaságú, kristályos $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ára 64 Ft/kg . Mivel a só tisztasága 80% , így a szükséges mennyiség 26.520 kg .

Egy adag, azaz 20 m^3 tömény CaCl_2 oldat előállítási költsége (a vizet nem számolva) $1,7 \cdot 10^6 \text{ Ft}$.

A sóoldatokat érdemes évente lecserélni, így a művelethez szükséges só éves költsége:

$$\dot{U}K_{so_{OD}} = 3,4 \cdot 10^6 \text{ Ft / év}$$

A bepárlás és a só költségein kívül figyelembe kell venni a keringtető szivattyúk működési költségét. A két szivattyú óránként átlagosan 8 kW elektromos áramot fogyaszt. Figyelembe véve, hogy a szivattyúk a berendezés mosása és öblítése alatt is működnek, az éves üzemeltetési költségük:

$$\dot{U}K_{szivattyu_{OD}} = 1,244 \cdot 10^6 \text{ Ft / év}$$

Az OD berendezés üzemeltetési költsége az egyes részköltségek összege:

$$\dot{U}K_{OD} = \dot{U}K_{beparlas_{OD}} + \dot{U}K_{so_{OD}} + \dot{U}K_{szivattyu_{OD}}$$

$$\dot{U}K_{OD} = 2,38 \cdot 10^7 \text{ Ft / év}$$

5.6.2.3. Az OD összköltsége ($\ddot{O}K_{OD}$)

Az ozmotikus desztillációval készített gyümölcslé sűrítmény előállításának költsége a berendezés beruházási (BK_{OD}) és üzemeltetési ($\dot{U}K_{OD}$) költségeinek összege:

$$\ddot{O}K_{OD} = BK_{OD} + \dot{U}K_{OD}$$

$$\ddot{O}K_{OD} = 3,514 \cdot 10^7 \text{ Ft / év}$$

Napi $1,8 \text{ m}^3$ sűrítmény előállításával számolva ez fajlagosan

$$\ddot{O}K_{OD} = 65.074 \text{ Ft / m}^3$$

1 m³ gyümölcsle sűrítmény előállításának költségeit MD és OD esetében a 23. táblázatban hasonlítottam össze. A költségbecslés eredményeként meghatározott fajlagos sűrítési költség magasabb OD esetén. Ezt a sóoldat regenerálásához szükséges bepárlás üzemeltetési költsége okozza.

23. táblázat. Előállítási költségek összehasonlítása

	MD	OD
Sűrítmény előállításának költsége (Ft/m ³)	53.240	65.074

5.5. Új tudományos eredmények

- I. Laboratóriumi membránsztyllációs kísérletekkel cukoroldatok segítségével vizsgáltam a műveleti paraméterek hatását a permeátum fluxusára. A vizsgált paraméterek az alkalmazott hőmérsékletkülönbség (ΔT), a recirkulációs térfogatáram (Q_{rec}), és a betáp kezdeti koncentráció (C_B) voltak.

Az eredmények alapján a vizsgált intervallumokon belül a következő célfüggvényt állítottam fel:

$$J_{MD} = a'_{0_{MD}} + a'_{1_{MD}} \Delta T + a'_{2_{MD}} Q_{rec} + a'_{3_{MD}} \Delta T Q_{rec} + a'_{4_{MD}} Q_{rec} C_B, \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$$

ahol $a'_{0_{MD}} = 0,593$, $a'_{1_{MD}} = 0,106$, $a'_{2_{MD}} = 0,007$, $a'_{3_{MD}} = -0,002$ és $a'_{4_{MD}} = -0,0004$

$$10 \leq \Delta T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}, \quad 20 \leq Q_{rec} \leq 40 \text{ L/h}$$

amely alapján megállapítottam, hogy MD esetében mind az alkalmazott hőmérsékletkülönbség, mind a recirkulációs térfogatáram hatása szignifikáns.

- II. Laboratóriumi ozmotikus desztillációs kísérletekkel cukoroldatok, mint modelloldatok segítségével vizsgáltam adott intervallumon belül három műveleti paraméter hatását a permeátum fluxusára. A vizsgált paraméterek az alkalmazott üzemi hőmérséklet (T), a recirkulációs térfogatáram (Q_{rec}), és a betáp kezdeti koncentráció (C_B).

Ozmotikus desztilláció esetében a következő célfüggvény adódott:

$$J_{OD} = a'_{0_{OD}} + a'_{1_{OD}} T, \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$$

ahol $a'_{0_{OD}} = -0,334$, $a'_{1_{OD}} = 0,067$

$$20 \leq T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

amely alapján megállapítottam, hogy OD esetén a permeátum fluxusára egyedül a művelet során alkalmazott üzemi hőmérséklet van szignifikáns hatással.

- III. Laboratóriumi méretű berendezésen végzett MD és OD kísérleteimet cukros modell oldattal és négy különböző bogyós gyümölcs levével elvégezve megállapítottam, hogy

a.) membránsztylláció esetén a gyümölcsfajtáknak a vizsgált intervallumokban gyakorlatilag nincs hatása a permeátum fluxusra és annak értékei adott szárazanyag tartalom esetén nem különböznek a modelloldat fluxusától.

A kísérleti körülményeim között elért maximális végkoncentrációk a következők:

- Fekete ribizli: 66,3 °Brix
- Piros ribizli: 65,7 °Brix
- Málna: 69,5 °Brix
- Fekete bodza: 61,1 °Brix

b.) ozmotikus desztilláció esetén az egyes bogyós gyümölcsökből készült levek permeátum fluxusai jelentős különbséget mutatnak a modelloldat fluxusához viszonyítva, és közöttük a következő sorrendet állapítottam meg:

$$J_{\text{modelloldat}} > J_{\text{piros ribizli}} > J_{\text{málna}} > J_{\text{fekete ribizli}} > J_{\text{fekete bodza}}$$

Kísérleteim során a következő maximális végkoncentrációkat értem el:

- Fekete ribizli: 65,7 °Brix
- Piros ribizli: 68,4 °Brix
- Málna: 71,8 °Brix
- Fekete bodza: 68,7 °Brix

A végkoncentrációk alapján megállapítottam, hogy mindkét anyagátadási membránművelet alkalmas a vizsgált bogyósok besűrítésére.

IV. Fekete ribizli félüzemi méretű OD besűrítésének eredményeit összehasonlítva a labor méretben tapasztalt fluxus értékekkel megállapítottam, hogy labor méretben magasabb permeátum fluxus érhető el. Az alacsonyabb félüzemi fluxus oka a kisebb hajtóerő, mely a felhasznált só tisztaságának következménye. Míg labor méretben analitikai tisztaságú CaCl_2 -t használtam az ozmotikus oldat elkészítéséhez, ami így minden esetben 65-70 °Brix töménységű volt, addig félüzemi méretben 77-80% tisztaságú ipari CaCl_2 -ből készítettem a sóoldatot, amely kiindulási koncentrációja 60,7 °Brix volt. Ennek köszönhetően az így kapott félüzemi eredmények jobban közelítenek az iprai méretű megvalósításhoz.

Az alacsonyabb fluxus ellenére a félüzemi mérések során sikerült 63,2 °Brix töménységre besűrítenem a fekete ribizli levét, ami megfelel a labor méretű kísérletek során tapasztalt eredményeknek. Így a félüzemi méretű eredményekből megállapítottam, hogy a léptéknövelés sikeres volt, a művelet alkalmas a vizsgált bogyósok leveinek besűrítésére.

V. Az előállított sűrítmények számos beltartalmi paraméterének analitikai vizsgálatával meghatároztam, hogy mindkét anyagátadási membránművelet az alkalmazott műveleti

paraméterek mellett visszatartja a savakat, cukrokat, antocianinokat és egyéb fenolos vegyületeket.

A antocianin tartalom vizsgálatának eredményei alapján megállapítottam, hogy a vizsgált gyümölcslevek OD-vel történt besűrítése során tapasztalt besűríthetőségi sorrendben szerepe van a gyümölcsök antocianin tartalmának. Valamint megállapítottam, hogy a magas antocianin tartalom hatással van a sűrítmények elérhető végső szárazanyag tartalmára, mindkét anyagátadási membránművelet esetében.

Az elvégzett érzékszervi profilanalízis eredményei alapján megállapítottam, hogy az ozmotikus desztillációval készített sűrítmenyből visszahígított gyümölcslé, mind íz, mind szín intenzitásában, mind pedig összbenyomásban a bírálók véleménye alapján jobbnak bizonyult egy a kereskedelemben kapható, bepárlással előállított sűrítmenyből készített gyümölcslénél.

- VI. Laboratóriumi és félüzemi kísérletek alapján meghatároztam a két vizsgált membrános művelettel történő gyümölcslé besűrítés fluxusának időállandóit, valamint azokra matematikai modellt illesztettem:

$$\frac{J - J_0}{J_{SS} - J_0} = 1 - e^{-\frac{t}{T_i}}$$

$$T_{i_{MD}} = 3,36 \cdot \left(\frac{\Delta T}{\Delta T_0} \right)^{-1,01} \cdot \left(\frac{Q_{rec}}{Q_{rec_0}} \right)^{-0,685}$$

$$T_{i_{OD}} = 1,02 \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-0,815} \cdot \left(\frac{Q_{rec}}{Q_{rec_0}} \right)^{-0,214}$$

ahol $J - J_{MD}$, vagy J_{OD} , $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$
 J_0 – kezdeti fluxus, $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$
 J_{SS} – állandósult fluxus, $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$
 t – idő, h
 T_i – időállandó, h

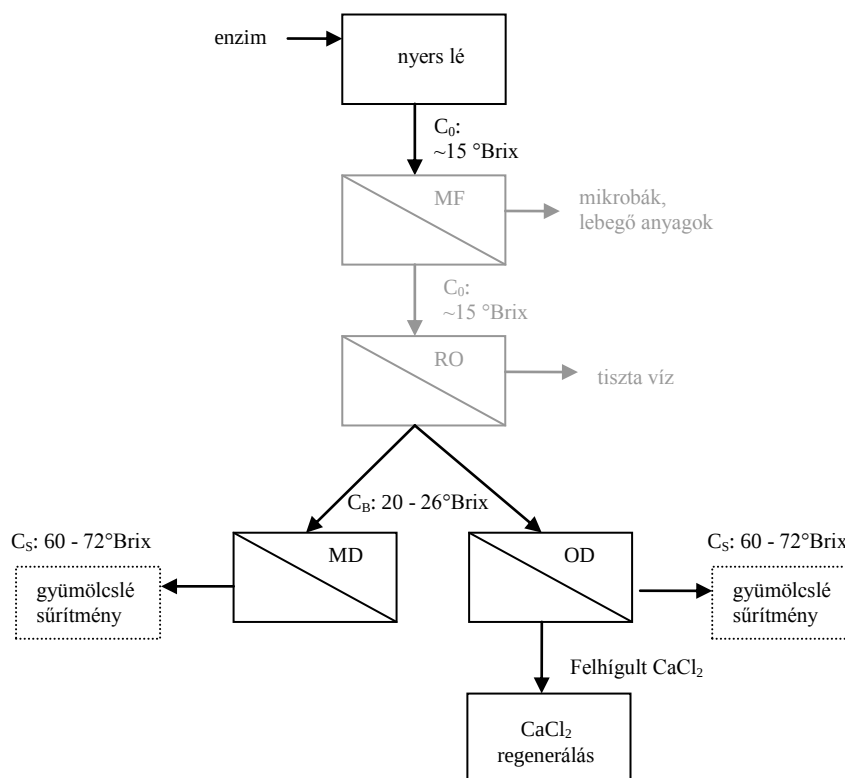
paraméterek: $10 \leq \Delta T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ és $\Delta T_0 = 10 \text{ }^\circ\text{C}$
 $20 \leq Q_{rec} \leq 40 \text{ L/h}$ és $Q_{rec_0} = 20 \text{ L/h}$
 $20 \leq T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ és $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Irodalmi matematikai modellt használtam fel a sűrítmény koncentráció (C_s) várható értékének meghatározásához, valamint a laboratóriumi kísérletek eredményei alapján meghatároztam a modell paramétereit, a sűrítési idő (t) és a kezdeti koncentráció (C_0) függvényében:

$$C_s = a'' \cdot t^{b''} + C_0$$

VII. Komplex membrántechnikai eljárásba illeszthető végsűrítési műveleteket dolgoztam ki, melyek alkalmazásával bogyós gyümölcslevek kíméletesen, alacsony hőterhelés mellett magas szárazanyag tartalomra (60 – 70 °Brix) sűríthetők be. A komplex eljárás lényege a következő: a nyers lé egy enzimes pektinbontását membránszűrési műveletekkel végzett előkezelés követi, majd MD, vagy OD alkalmazásával a gyümölcslevek besűríthetők. Az ipari méretű megvalósítások vázlatai az 5. és 6. számú mellékletekben találhatók.

Gazdaságossági vizsgálatot és költségbecslést végeztem, OD esetében figyelembe véve az ozmotikus oldat regenerálásának költségeit is, Ennek eredményeként megállapítottam, hogy 1 m³ gyümölcslé sűrítmény előállításának költsége MD esetén 53 ezer Ft, OD esetén 65 ezer Ft.



6. Következtetések és javaslatok

6.1. Következtetések

Kutatásaim során négyféle bogyós gyümölcs levének besűríthetőségét vizsgáltam két anyagátadási membránművelet alkalmazásával.

1. A laborkísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a vizsgált gyümölcslevek hasonlóan viselkednek mindkét művelettel végzett besűrítések során. Kisebb-nagyobb eltéréssel közel azonos sűrítménymennyiség érhető el mind a négy gyümölcsleves esetében.
2. A műveleti paraméterek vizsgálatából meghatároztam, hogy MD esetben legnagyobb mértékben az alkalmazott hőmérséklet különbség, majd a recirkulációs térfogatáram van hatással a kialakult permeátum fluxusra. OD esetben az üzemi hőmérséklet hatása annyira erőteljes, hogy elnyomja a másik két műveleti paramétert.
3. Az érzékszervi minősítés eredményeiből arra következtetek, hogy a membrán pórusokon keresztül a vízén kívül egyéb illékony komponensek, mint például az illatanyagok egy része is átmegy a permeátum oldalra. A bírálók összbeműveléséből viszont megállapítható, hogy a vizsgált besűrítési műveletekkel jó minőségű értékes termék állítható elő.
4. A költségbecslés eredményei alapján az anyagátadási membránműveletekkel végzett gyümölcsleves sűrítménymennyiség előállítás költsége elfogadható, az előállított termék minősége, mind érzékszervi, mind beltartalmi szempontból kiválóan bizonyult, jelentős mennyiségben tartalmaz antioxidáns tulajdonságú összetevőket.

6.2. Javaslatok

1. MD esetben is érdemes lenne elvégezni a félüzemi besűrítési kísérleteket, a labor méretben alkalmazott hajtóerőt biztosítva.
2. További analitikai kémiai vizsgálatok szükségesek más értékes beltartalmi tényezőkre, hogy minden kétséget kizáróan megállapítást nyerjen a két művelet „kíméletes” jellege.
3. OD esetben a CaCl_2 mellett alternatív sókkal és egyéb jól oldódó vegyületekkel lenne érdemes további besűrítési kísérleteket végezni.

7. Összefoglalás

A jó minőségű gyümölcsle készítmények alapja a jó minőségű sűrítmény, amely mind érzékszervi, mind beltartalmi szempontból megfelel az eredeti lé tulajdonságainak. A hagyományos hőközléses vízelvonásos tartósítási technológiák mellett kíméletes alternatív megoldást jelenthetnek az anyagátadási membránműveletek. Munkám során két anyagátadási membránművelet a membrán- és ozmotikus desztilláció alkalmazhatóságát vizsgáltam négy különböző bogyós gyümölcs levének magas szárazanyag tartalomra történő besűrítésére. Célul tűztem ki a lehető legmagasabb végkoncentrációk meghatározását, valamint a membránon áthaladt permeátum fluxus befolyásoló műveleti paraméterek hatásának vizsgálatát.

Laboratóriumi méretű kísérleteimet követően félüzemi méretben ozmotikus desztillációval is sikeresen töményítettem be a leveket. Labor méretben az elért koncentráció minden gyümölcs esetén meghaladta a 60 °Brix értéket, málna esetében a 70 °Brix-et is. A fekete ribizli félüzemi besűrítése során sikerült elérni a laborban kapott értéket, 63,2 °Brix, ami jól mutatja a léptéknövelés sikerességét.

A modelloldattal végzett kísérletterves vizsgálatokkal meghatároztam a permeátum fluxus értékére legnagyobb mértékben hatással lévő műveleti paramétereket, amelyek MD esetében az alkalmazott hőmérséklet különbség és a recirkulációs térfogatáram, OD esetében az üzemeltetési hőmérséklet. Az eredményeket statisztikai módszerekkel is kiértékeltem, melynek eredményei alapján megállapítható, hogy az általam felállított 2^p kísérletterv a vizsgált tartományokon belül jól leírja a függő változó, vagyis a permeátum fluxus érzékenységet, valamint a műveleti paraméterek hatását mindkét anyagátadási membránművelet esetén.

Mindkét művelet esetében egyszerűsített költségbecslést végeztem, mely tartalmazza a berendezések beruházási, valamint a sűrítmények előállításához szükséges üzemeltetési költségeket. A költségbecsléssel párhuzamosan elkészítettem a besűrítéshez szükséges berendezések vázlatát.

Az általam végzett besűrítési kísérletek kiindulási alapanyagai minden esetben előkezelt gyümölcslevek voltak. Az előkezelés membrános műveleteivel munkám során nem foglalkoztam, mivel azok már az iparban is használatos, jól ismert műveletek, de ezeket is figyelembe véve egy komplex besűrítési eljárás alapjait vázoltam fel, amely alkalmas a nyers léből kíméletes úton, azaz csekély mértékű hőterhelést alkalmazva, jó minőségű, magas szárazanyag tartalmú, az alapanyaghoz közeli érzékszervi és beltartalmi tulajdonságokkal rendelkező prémium termékek előállítására.

Conclusions

The basis of good quality fruit juice products is the good quality concentrate, which matches the features of the original juice both sensory and material ways. Beside traditional heat transfer dehydration techniques, mass transfer membrane processes could dispatch indulgent alternative solutions. In the course of this work the adaptability of two mass transfer membrane processes the membrane- and osmotic distillation were studied for the concentration of four different berry fruit juices up to high soluble solid content. The aim was to define the highest end concentrations and to study the effect of the operation parameters on the permeate flux.

After the laboratory size experiments juices were successfully concentrated with osmotic distillation in pilot size. In laboratory size the achieved concentration was over 60 °Brix in all fruits. In case of raspberry 70 °Brix was achieved. By the pilot concentration of black currant the same value was managed as in laboratory size: 63.2 °Brix, which shows the prosperous of the scaling up.

With the model solution experiments the operation parameters which have the biggest effect on the permeate flux were: the temperature difference and recirculation flow in case of MD, the operation temperature in case of OD. The results were evaluated with statistical methods. On the basis of the results of this analysis it can be established that the 2^p experiment plan describes the sensitivity of the dependent variable namely the permeate flux and the effects of the operation parameters in case of both mass transfer membrane processes well within the studied range.

Simplified cost analysis was done by both processes, which contain the investment costs of the equipments and the operation costs of the concentrate production. Abreast with the cost analysis, the scheme of the needed equipments for the concentration was prepared.

In every case the start-up materials of my experiments were pre-treated juices. In the course of this work I not engaged the membrane processes of the pre-treatment operations since those are already in industrial use, well known processes. Considering these processes as well, the basis of a complex concentration process was featured, which is able to produce in an indulgent way, using low amount of heat stress a good quality premium product from the raw juice, which has high soluble solid content and has sensory and material properties similar as the original juice.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

Impakt faktoros cikkek

Á. Kozák, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2009): Production of black-currant juice concentrate by using membrane distillation, *Desalination*, 241, 309-314

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

A. Rektor, **Á. Kozák**, Gy. Vatai, E. Békássy-Molnár (2007): Pilot plant RO-filtration of grape juice, *Separation and Purification Technology*, 57, 473-475

Á. Kozák, A. Rektor, Gy. Vatai (2006): Integrated large-scale membrane process for producing concentrated fruit juices, *Desalination*, 200, 540-542

Konferencia kiadványokban megjelent teljes terjedelmű közlemények

Á. Kozák, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2007): Production of black-currant juice concentrate by using membrane distillation, PERMEA 2007, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Siófok, Magyarország, konferencia-kiadvány (CD) ISBN 978-963-9319-69-1

Á. Kozák, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2007): Application of osmotic distillation for production of elder-berry juice concentrate in laboratory scale, PERMEA 2007, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Siófok, Magyarország, konferencia-kiadvány (CD) ISBN 978-963-9319-69-1

I. Vincze, É. Bánfi, **Á. Kozák**, Gy. Vatai (2007): From the plantation to the table: using complex membrane process for the concentration of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides L.*) juice, PERMEA 2007, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Siófok, Magyarország, konferencia-kiadvány (CD) ISBN 978-963-9319-69-1

Sz. Bánvölgyi, **Á. Kozák**, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2007): Concentration of elderberry (*Sambucus nigra L.*) juice by integrated membrane process, PERMEA 2007, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Siófok, Magyarország, konferencia-kiadvány (CD) ISBN 978-963-9319-69-1

Kozák Á., Vatai Gy. (2007): Bogyós gyümölcslevek besűrítése ozmotikus desztillációval laboratóriumi méretben, MTA-AMB 2007. évi XXXI. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozása, Gödöllő, konferencia-kiadvány 65-69. o. ISBN 978-963-611-445-9

A. Rektor, **Á. Kozák**, Gy. Vatai, E. Békássy-Molnár (2005): Pilot plant RO-filtration of grape juice, PERMEA 2005, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Polanica Zdrój, Lengyelország, konferencia-kiadvány (CD) ISBN 83-7085-888-0

A. Rektor, **Á. Kozák** (2004): Enrichment of the sugar content in the grape juice by osmotic distillation, 6th International Conference on Food Science, Szeged, Magyarország konferencia-kiadvány (CD) ISBN 963 482 676 8

Konferencia előadások összefoglalóval

Kozák Á., Cai J., Vatai Gy. (2008): Modelloldatok besűrítése anyagátadási membránműveletekkel, MTA-AMB 2008. évi XXXII. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozása, Gödöllő, konferencia-kiadvány 47-48. o. ISBN 978-963-611-445-9

Kozák Á., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2007): Feketeribizli lé besűríthetőségének vizsgálata félüzemi méretben, „Lippay-Ormos-Vas” Tudományos Ülésszak, Budapest, konferencia-kiadvány 230-231. o. ISBN 978-963-06-3350-5

Fogarassy E., **Kozák Á.**, Bánvölgyi Sz., Román A., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2007): Kajsziparack-lé készítése többlépcsős membrántechnika alkalmazásával, „Lippay-Ormos-Vas” Tudományos Ülésszak, Budapest, konferencia-kiadvány 212-213. o. ISBN 978-963-06-3350-5

Á. Kozák, Gy. Vatai (2006): Concentration of black currant juice with osmotic distillation in laboratory scale, 7th International Conference on Food Science, Szeged, Magyarország konferencia-kiadvány 156-157. o. ISBN 963 482 676 8

Á. Kozák, I. Kiss, Gy. Vatai, E. Békassy-Molnár (2006): Multi-step membrane process for producing concentrated fruit juices, HUNN-Hungarian Network of Excellent Centres on Nanosciences, Sixth Framework, Miskolc, konferencia-kiadvány 14. o.

Kozák Á., Vatai Gy. (2006): Almalé besűrítése ozmotikus és membrándesztillációval laboratóriumi berendezésen, Műszaki Kémiai Napok '06, Veszprém, konferencia-kiadvány 202. o. ISBN 963 9495 86 7

Kozák Á., Rektor A. (2005): Komplex membránszűrési eljárás alkalmazása mustok tartósítására (3. lépés: Végsűrítés), Műszaki Kémiai Napok '05, Veszprém, konferencia-kiadvány 113-114. o. ISBN 963 9495 71 9

Kozák Á., Rektor A. (2005): Szőlőmust cukortartalmának növelése fordított ozmózis és ozmotikus desztilláció alkalmazásával, „Lippay-Ormos-Vas” Tudományos Ülésszak, Budapest, konferencia-kiadvány 264-265. o. ISBN 963 503 342 7

1. sz. Melléklet

Irodalomjegyzék

- AL-OBAIDANI S., CURCIO E., MACEDONIO F., DI PROFIO G., AL-HINAI H., DRIOLI E. (2008): Potential of membrane distillation in seawater desalination: Thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation, *Journal of Membrane Science*, 323, 85-98
- ALVAREZ S., RIERA F.A., ALVAREZ R., COCA J. (2001): Prediction of flux and aroma compounds rejection in a reverse osmosis concentration of apple juice model solutions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4925-4934
- ALVAREZ S., RIERA F.A., ALVAREZ R., COCA J., CUPERUS F.P., BOUWER S., BOSWINKEL G., van GEMERT R.W., VELDSINK J.W., GIORNO L., DONATO L., TODISCO S., DRIOLI E., OLSSON J., TRÄGÅRDH G., GAETA S.N., PANYOR L., (2000): A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate, *Journal of Food Engineering*, 46(2), 109-125
- 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(1), 25-34
- ALVES V.D., COELHO I.M. (2002.). Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters. *Journal of Membrane Science*, 208, 171–179
- ALVES V.D., COELHO I.M. (2006): Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study, *Journal of Food Engineering*, 74, 125-133
- BAILEY A.F.G., BARBE A.M., HOGAN P.A., JOHNSON R.A., SHENG J. (2000): The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation, *Journal of Membrane Science*, 164, 195-204
- BANAT F.A., SIMANDL J. (1999): Membrane distillation for dilute ethanol separation from aqueous streams, *Journal of Membrane Science*, 163, 333-348
- BÉLAFI-BAKÓ K. (2002): Membrános műveletek, Veszprém, Veszprémi Egyetemi Kiadó
- BÉLAFI-BAKÓ K. (2007): Az ozmotikus erőműtől a lélegző esőkabáig – membránok, *Magyar Tudomány*, 2007/8, 1024-1033
- BLÁZOVICS A., FEHÉR J., FEHÉR E. (1995): Természetes antioxidánsok és szöveti regeneráció (Gyógyhatás és reakciómechanizmus), *Fitoterápia*, I. évf. 3., 116-122
- BLÁZOVICS A., KÉRY Á., FEHÉR E., PRÓNAI L., GONZÁLEZ-C. R., BARTA I., LUGASI A., PETRI G., FEHÉR J. (1999): Természetes antioxidáns és szöveti regeneráció (Gyógyhatás és reakciómechanizmus) *Sempervivum tectorum*, *Fitoterápia*, IV. évf. 3., 72-80
- BOTTINO A., CAPANNELLI G., COMITE A. (2005): Novel porous poly (vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation, *Desalination*, 183, 375-382
- BOWSER J.J. (2001): Osmotic distillation process, *US Patent* 6, 299,777, 9 Október

- BUI V.A., NGUYEN M.H., MULLER J. (2004): A laboratory study on glucose concentration by osmotic distillation in hollow fibre module, *Journal of Food Engineering*, 63, 237-245
- CALABRO V., JIAO B.L., DRIOLI E. (1994): Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33(71), 1803-1808
- CAPUANO A., MENOLI B., ANDREUCCI V.E., CRISCUOLI A., DRIOLI E. (2000): Membrane distillation of human plasma ultrafiltrate and its theoretical applications to haemodialysis techniques, *International Journal of Artificial Organs*, 23(7), 415-422
- CASSANO A., FIGOLI A., TAGARELLI A., SINDONA G., DRIOLI E. (2006): Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice, *Desalination*, 189, 21-30
- CASSANO A., CONIDI C., TIMPONE R., D'AVELLA M., DRIOLI E. (2007/a): A membrane based process for the clarification and concentration of cactus pear juice, *Journal of Food Engineering*, 80, 914-921
- CASSANO A., DRIOLI E. (2007/b): Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation, *Journal of Food Engineering*, 79, 1397-1404
- CASSANO A., DRIOLI E., GALAVERNA G., MARCHELLI R., DI SILVESTRO G., CAGNASSO P. (2003): Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes, *Journal of Food Engineering*, 57, 153-163
- CASSANO A., JIAO B., DRIOLI E. (2004): Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process, *Food Research International*, 37, 139-148
- CELERE M., GOSTOLI C. (2002): The heat and mass transfer phenomena in osmotic membrane distillation, *Desalination*, 147, 133-138
- CELERE M., GOSTOLI C. (2004): Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol-salt mixtures, *Journal of Membrane Science*, 229, 159-170
- CELERE M., GOSTOLI C. (2005): Heat and mass transfer in osmotic distillation with brines, glycerol and glycerol-salt mixtures, *Journal of Membrane Science*, 257, 99-110
- CEVALLOS-CASALS B.A., CISNEROS-ZEVALLOS L., (2003): Review: Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed potato compared to synthetic and natural colorants, *Food Chemistry*, 86, 69-77
- CHERNYSHOV M.N., MEINDERSMA G.W., DE HAAN A.B. (2005): Comparison of spacers for temperature polarization reduction in air gap membrane distillation, *Desalination*, 183, 363-374
- CHRISTENSEN K., ANDRESEN R., TANDSKOV I., NORDDAHL B., DU PREEZ J.H. (2006): Using direct contact membrane distillation for whey protein concentration, *Desalination*, 200, 523-525
- CHRISTENSEN L.P., KNAACK K., FRETTE X.C. (2007): Selection of elderberry (*Sambucus nigra* L.) genotypes best suited for the preparation of elderflower extracts rich in flavonoids and phenolic acids, *European Food Research and Technology*, 227(1), 293-305

- COUREL M., DORNIER M., HERRY J. M., RIOS G.M., & REYNES M. (2000/a): Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation, *Journal of Membrane Science*, 170(2), 281-289
- COUREL M., DORNIER M., RIOS G.M., REYNES M. (2000/b): Modelling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membrane, *Journal of Membrane Science*, 173, 107-122
- COUREL M., TRONEL-PEYROZ E., RIOS G.M., DORNIER M., REYNES M. (2001): The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation, *Desalination*, 140, 15-25
- CURCIO E., CRISCUOLI A., DRIOLI E. (2001): Membrane crystallizers, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 2679-2684
- DAWIDOWICZ A.L., WIANOWSKA D., BARANIAK B. (2006): The antioxidant properties of alcoholic extracts from *Sambucus nigra* L. (antioxidative properties of extracts), *Food Science Technology*, 39(3), 308-315
- DEBLAY P. (1995): Process for at least partial dehydration of an aqueous composition and devices for implementing the process, *US Patent* 5, 382,365, 26 Január
- DING Z., MA R., FANE A.G. (2002): A new model for mass transfer in direct contact membrane distillation, *Desalination*, 151, 217-227
- EL-BOURAWI M.S., DING Z., MA R., KHAYET M. (2006): A framework for better understanding membrane distillation separation process, *Journal of Membrane Science*, 285, 4-29
- FONYÓ ZS., FÁBRY GY. (1998): Vegyipari Művelettani Alapismeretek, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó
- GALAUVERNA G., DI SILVESTRO G., CASSANO A., SFORZA S., DOSSENA A., DRIOLI E., MARCHELLI R. (2008): A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity, *Food Chemistry*, 106, 1021-1030
- GIUSTI M. M., WROLSTAD R. E. (2000): Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy, *In Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, Unit F1.2., John Wiley&Sons
- GOSTOLI C. (1999): Thermal effects in osmotic distillation, *Journal of Membrane Science*, 163, 75-91
- GOSTOLI C., BANDINI S., DI FRANCESCO R., ZARDI G. (1995): Concentrating fruit juices by reverse osmosis. The low retention – high retention method., *Fruit Processing*, 6, 417-421
- GRYTA M. (2002): The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system, *Desalination*, 142, 79-88
- GRYTA M. (2008): Fouling in direct contact membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 325, 383-394

- GRYTA M., TOMASZEWSKA M. (1998): Heat transport in the membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 144, 211-222
- GRYTA M., TOMASZEWSKA M., KARAKULSKI K. (2006): Wastewater treatment by membrane distillation, *Desalination*, 198, 67-73
- GRYTA M., TOMASZEWSKA M., MORAWSKI A.W. (1997): Membrane distillation with laminar flow, *Separation and Purification Technology*, 11, 93-101
- GUNKO S., VERBYCH S., BRYK M., HILAL N. (2006): Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation, *Desalination*, 190, 117-124
- HERNÁDI Z., B. KOVÁCS L. (1984): Üdítőitalgyártás, egyetemi jegyzet, Budapest: Kertészeti Egyetem, Tartósítóiipari Kar
- HERTOG M.G.L., HOLLMAN P.C.H., KATAN M.B. (1993): Content of potentially anti-carcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in The Netherlands, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 2379-2383
- HERTOG M.G.L., KROMHOUT D., ARAVANIS C., BLACKBURN H., BUZINA R., FIDANZA F., CIAMPAOLI S., JANSEN A., MENOTTI A., NEDELJKOVIC S., PEKKARINEN M., SIMIC B.S., TOSHIMA H., FESKENS E.J.M., HOLLMAN P.C.H., KATAN M.B. (1995): Flavonoid intake and long-term risk of coronary heart disease and cancer in the seven countries study, *Archives of Internal Medicine*, 155, 381-386
- HOLLMAN P.C.H., HERTOG M.G.L., KATAN M.B. (1996): Analysis and health effects of flavonoids, *Food Chemistry*, 57, 43-46
- HONGVALEERAT C., CABRAL L.M.C., DORNIER M., REYNES M., NINGSANOND S. (2008): Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation, *Journal of Food Engineering*, 88, 548-552
- IMDAKM A.O., MATSUURA T. (2005): Simulation of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation (MD): The effect of membrane physical properties, *Journal of Membrane Science*, 262, 117-128
- ISO 15212-1:1998 Oscillation-type density meters - Part 1: Laboratory instruments
- ISO 8589:1988 Sensory Analysis - General Guidance for the Design of Test Rooms
- IVERSEN C.K. (1999): Black Currant Nectar: Effect of Processing and Storage on Anthocyanin and Ascorbic Acid Content, *Journal of Food Science*, 64, 37-41
- IZQUIERDO-GIL M.A., FERNANDEZ-PINEDA C., LORENZ M.G. (2008): Flow rate influence on direct contact membrane distillation experiments: Different empirical correlations for Nusselt number, *Journal of Membrane Science*, 321, 356-363
- JIAO B., CASSANO A., DRIOLI E. (2004): Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review, *Journal of Food Engineering*, 63, 303-324
- JOHNSON R.A., VALKS R.H., LEFEBVRE M.S. (1989): Osmotic distillation – A low temperature concentration technique, *Austral. Journal of Biotechnology*, 3, 206-207 és 217

KÄHKÖNEN M.P., HOPIA A.I., HEINONEN M. (2001): Berry Phenolics and Their Antioxidant Activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4076-4082

KEMÉNY S., DEÁK A. (2000): Kísérletek tervezése és értékelése, Budapest: Műszaki Könyvkiadó

KÉRY Á., BLÁZOVICS A. (1995): Növényi antioxidánsok és jelentőségük a fitoterápiás készítményekben, *Fitoterápia*, I. évf. 1., 21-26

KHAYET M., MATSUURA T., MENGUAL J.J., QTAISHAT M. (2006/a): Design of novel direct contact membrane distillation membranes, *Desalination*, 192, 105-111

KHAYET M., MENGUAL J.I., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G. (2006/b): Direct contact membrane distillation for nuclear desalination. Part II. Experiments with radioactive solutions, *International Journal of Nuclear Desalination*, 56, 56-73

KHAYET M., VELAZQUEZ A., MENGUAL J.I. (2004): Direct contact membrane distillation of humic acid solutions, *Journal of Membrane Science*, 240, 123-128

KOKAI Z., HESZBERGER J., KOLLAR-HUNEK K., KOLLFIR G. (2002): A new VBA software as a tool of food sensory test, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 30, 235-239

KOLLÁNYI L. (Szerk.) (1990): Málna, Budapest: Mezőgazdasági Kiadó

KOROKNAI B., KISS K., GUBICZA L., BÉLAFI-BAKÓ K. (2006): Coupled operation of membrane distillation and osmotic evaporation in fruit juice concentration, *Desalination*, 200, 526-527

KOSCHIKOWSKI J., WIEGHAUS M., ROMMEL M. (2003): Solar thermal-driven desalination plants based on membrane distillation, *Desalination*, 156, 295-304

KUNZ W., BENHABILES A., BEN-AÏM R. (1996): Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of current research and applications, *Journal of Membrane Science*, 121, 25-36

LAGANA F., BARBIERI G., DRIOLI E. (2000): Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments, *Journal of Membrane Science*, 166(1), 1-11

LAWSON K.W., LLOYD D.R. (1997): Membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 124, 1-25

LEE J., FINN C.E. (2007): Anthocyanins and other polyphenolics in American elderberry (*Sambucus canadensis*) and European elderberry (*S. nigra*) cultivars, *Journal of Science of Food and Agriculture*, 87(14), 2665-2675

LEFEBVRE M.S., JOHNSON R.A., YIP V. (1987): Theoretical and practical aspects of osmotic distillation, *Proc. Int. Congr. Membr. Membr. Processes, Tokyo*, 55-56

LEFEBVRE M.S.M. (1988.). Method of performing osmotic distillation, *US Patent* 4, 781,837, 1 November

LIU M., LI X.Q., WEBER C., LEE C.Y., BROWN J., LIU R.H. (2002): Antioxidant and Antiproliferative Activities of Raspberries, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2926-2930

LUGASI A. (2000): Az élelmiszer eredetű flavonoidok potenciális egészségvédő hatása, *Orvosi Hetilap*, 141 (32), 1751-1760

LUGASI A., BLÁZOVICS A. (2001): Az egészséges táplálkozás tudományos alapjai, 4. számú útmutató az egészség megőrzéséhez, Budapest: PXP Nyomda

LUGASI A., DWORSCHÁK E., HÓVÁRI J., BLÁZOVICS A., KÉRY Á., FEJES SZ. (1999): Növényi antioxidánsok vizsgálata in vitro rendszerekben, *Fitoterápia*, IV. évf. 3. 80-88

MÄÄTTÄ-RIHINEN K.R., KAMAL-ELDIN A., TÖRRÖNEN A.R. (2004): Identification and Qualification of Phenolic Compounds in Berries of *Fragaria* and *Rubus* Species (Family Rosaceae), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6178-6187

Magyar Élelmiszerkönyv 3-1-558/93 vízoldható szárazanyag tartalom meghatározása

MANSOURI J., FANE A.G. (1999): Osmotic distillation of oily feeds, *Journal of Membrane Science*, 153, 103-120

MARTINEZ L. (2004): Comparison of membrane distillation performance using different feeds, *Desalination*, 168, 359-365

MARTINEZ L., FLORIDO-DIAZ F.J., HERNANDEZ A., PRADANOS P. (2003): Estimation of vapor transfer coefficient of hydrophobic porous membranes for applications in membrane distillation, *Separation and Purification Technology*, 33, 45-55

MARTINEZ L., RODRIGUEZ-MAROTO J.M. (2007/a): Effects of membrane and module design improvements on flux in direct contact membrane distillation, *Desalination*, 205, 97-103

MARTINEZ L., RODRIGUEZ-MAROTO J.M. (2007/b): On transport resistances in direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 295, 28-39

MARTINEZ L., RODRIGUEZ-MAROTO J.M. (2008): Membrane thickness reduction effects on direct contact membrane distillation performance, *Journal of Membrane Science*, 312, 143-156

MARTINEZ-DIEZ L., FLORIDO-DIAZ F.J., VAZQUEZ-GONZALEZ M.I. (1999): Study of evaporation efficiency in membrane distillation, *Desalination*, 126, 193-198

MARTINEZ-DIEZ L., VAZQUEZ-GONZALEZ M.I. (1999): Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions, *Journal of Membrane Science*, 156, 265-273

MOYER R.A., HUMMER K.E., FINN C.E., FREI B., WROLSTAD R.E. (2002): Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 519-525

MSZ 3619-1983 Tartósított termékek összes savtartalmának meghatározása

- NAGARAJ N., PATIL G., BABU B.R., HEBBAR U.H., RAGHAVARAO K.S.M.S., NENE S. (2006): Mass transfer in osmotic membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 268, 48-56
- PANTELIDIS G.E., VASILAKAKIS M., MANGANARIS G.A., DIAMANTIDIS GR. (2007): Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries, *Food Chemistry*, 102, 777-783
- PAPP J. (Szerk.) (2004): A gyümölcsök termesztése, Budapest: Mezőgazda Kiadó
- PAPP J., PORPÁCZY A. (Szerk.) (1999): Szeder, ribiszke, köszméte, különleges gyümölcsök (Bogyósgyümölcsűek II.), Budapest: Mezőgazda Kiadó
- PELLI K., LYLY M. (2003): Antioxidánsok az étrendben, Flair-Flow Europe összegző jelentése az Európai Unió által támogatott, az antioxidánsokra vonatkozó kutatásról, 3., VTT Biotechnology, Finnország
- PETROTOS K. B., LAZARIDES H.N. (2001): Osmotic concentration of liquid foods, *Journal of Food Engineering*, 49, 201-206
- PHATTARANAWIK J., JIRARATANANON R. (2001): Direct contact membrane distillation: effect of mass transfer on heat transfer, *Journal of Membrane Science*, 188, 137-143
- PHATTARANAWIK J., JIRARATANANON R., FANE A.G. (2003): Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 212, 177-193
- QTAISHAT M., MATSUURA T., KRUCZEK B., KHAYET M. (2008): Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation, *Desalination*, 219, 272-292
- REKTOR A., VATAI GY., BÉKÁSSY-MOLNÁR E. (2006): Multi-step membrane processes for the concentration of grape juice, *Desalination*, 191, 446-453
- RODLER I. (Szerk.) (2008): Kalória- és tápanyagtáblázat, Budapest: Medicina Kiadó
- RODRIGUES R.B., MENEZES H. C., CABRAL L.M.C., DORNIER M., RIOS G.M., REYNES M. (2004): Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*), *Journal of Food Engineering*, 63, 97-102
- RODRIGUEZ-MAROTO J.M., MARTINEZ L. (2005): Bulk and measured temperatures in direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 250, 141-149
- SINGLETON V.L., ROSSI J.A. (1965): Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *Am. J. Enol Vitic* 16, 144-158
- SONG L., MA Z., LIAO X., KOSARAJU P.B., IRISH J.R., SIRKAR K.K. (2008): Pilot plant studies of novel membranes and devices for direct contact membrane distillation-based desalination, *Journal of Membrane Science*, 323, 257-270
- SRISURICHAN S., JIRARATANANON R., FANE A.G. (2006): Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 277, 186-194

TEOH M.M., BONYADI S., CHUNG T-S. (2008): Investigation of different hollow fiber module designs for flux enhancement in the membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 311, 371-379

THANEDGUNBAWORN R., JIRARATANANON R., NGUYEN M.H. (2007/a): Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fibre module, *Journal of Food Engineering*, 78, 126-135

THANEDGUNBAWORN R., JIRARATANANON R., NGUYEN M.H. (2007/b): Shell-side mass transfer of hollow fibre modules in osmotic distillation process, *Journal of Membrane Science*, 290, 105-113

THOMPSON D. (1991): Application of the osmotic distillation for the wine industry, *Australian Grapegrower and winemaker*, 328, 11-14

TUN C.M., FANE A.G., MATHEICKAL J.T., SHEIKHOLESAMI R. (2005): Membrane distillation crystallization of concentrated salts-flux and crystal formation, *Journal of Membrane Science*, 257, 144-155

VAILLANT F., JEANTON E., DORNIER M., O'BRIEN G.M., REYNES M., DECLOUX M. (2001): Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation, *Journal of Food Engineering*, 47, 195-202

VEBERIC R., JAKOPIC J., STAMPAR F., SCHMITZER V. (2009): European elderberry (*Sambucus nigra* L.) rich in sugars, organic acids, anthocyanins and selected polyphenols, *Food Chemistry*, 114, 511-515

VUKOV K., KÖRMENDY I., HERGÁR E., MOLNÁR Z. (1979): Tartósító iparok: gyümölcslevek, sűrítmények, szörpök, egyetemi jegyzet, Budapest: Kertészeti Egyetem, Tartósítóipari Kar

WANG S.Y., CHEN C.-T., WANG C.Y. (2009): The influence of light and maturity on fruit quality and flavonoid content of red raspberries, *Food Chemistry*, 112, 676-684

WANG S.Y., LIN H.-S. (2000): Antioxidant Activity in Fruits and Leaves of Blackberry, Raspberry, and Strawberry Varies with Cultivar and Development Stage, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 140-146

WERLEIN H.-D., KÜTEMAYER C., SCHATTON G., HUBBERMANN E.M., SCHWARZ K. (2005): Influence of elderberry and blackcurrant concentrates on the growth of microorganisms, *Food Control*, 16, 729-733

XU J.B., LANGE S., BARTLEY J.P., JOHNSON R.A. (2004): Alginate-coated microporous PTFE membranes for use in the osmotic distillation of oily feeds, *Journal of Membrane Science*, 240, 81-89

ZHANG P., OMAJE S.T. (2001): β -carotene: interactions with α -tocopherol and ascorbic acid in microsomal lipid peroxidation, *Journal of Nutritional Biochemistry*, 12, 38-45

ZOLOTAREV P.P., UGROSOV V.V., VOLKINA I.B., NIKULIN V.N. (1994): Treatment of waste-water for removing heavy metals by membrane distillation, *Journal of Hazardous Materials*, 37(1), 77-82

2. sz. Melléklet

A málna beltartalmi értékei 100 g gyümölcsre vonatkoztatva (RODLER nyomán 2008)

Összetétel	Egység	Málna
Energiatartalom	KJ kcal	126 30
Fehérje	g	1,2
Zsír	g	0,3
Szénhidrát	g	5,4
Hamutartalom	g	0,6
Víztartalom	g	86,4
<i>Ásványi anyagok</i>		
Foszfor	mg	45
Kalcium	mg	30
Kálium	mg	172
Magnézium	mg	24
Nátrium	mg	3,9
Cink	µg	214
Kobalt	µg	3
Króm	µg	13
Mangán	µg	830
Nikkel	µg	330
Réz	µg	95
Szelén	µg	1
Vas	µg	900
<i>Vitaminok</i>		
C (Aszkorbinsav)	mg	30
B ₁ (Tiamin)	µg	20
B ₂ (Riboflavin)	µg	40
Niacin	µg	400
Pantoténsav	µg	260
B ₆ (Piridoxin)	µg	65
Folsav	µg	30
Biotin	µg	2,3
A (Retinol)	µg	4
Karotin	µg	32
E (Tokoferol)	µg	1000
<i>Egyéb jellemzők</i>		
Élelmi rost	g	9,1
Oxálsav	mg	-
Almasav	mg	-
Purin	mg	-
<i>Szénhidrát-összetevők</i>		
Glükóz	mg	1700
Fruktóz	mg	2000
Szacharóz	mg	1000

3. sz. Melléklet

A membrán desztillációs kísérletterv statisztikai kiértékelésének eredményei

Becsült hatások táblázat

Effect Estimates; Var.:J (kg/m ² h); R-sqr=,9997; Adj.,99849 (MD) 2**(3-0) design; MS Residual=,0000506 DV: J (kg/m ² h)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,392844	0,002516	156,1643	0,000041	0,382021	0,403668	0,392844	0,002516	0,382021	0,403668
Curvatr.	0,012367	0,009634	1,2836	0,327903	-0,029085	0,053818	0,006183	0,004817	-0,014543	0,026909
(1) ΔT (°C)	0,386525	0,005031	76,8261	0,000169	0,364878	0,408173	0,193263	0,002516	0,182439	0,204086
(2) Q_{rec} (L/h)	0,100931	0,005031	20,0611	0,002476	0,079284	0,122578	0,050466	0,002516	0,039642	0,061289
(3) C_b (°Brix)	-0,027292	0,005031	-5,4246	0,032343	-0,048940	-0,005645	-0,013646	0,002516	-0,024470	-0,002822
1 by 2	0,048310	0,005031	9,6022	0,010672	0,026663	0,069958	0,024155	0,002516	0,013331	0,034979
1 by 3	-0,026451	0,005031	-5,2574	0,034327	-0,048098	-0,004803	-0,013225	0,002516	-0,024049	-0,002402
2 by 3	0,056334	0,005031	11,1970	0,007882	0,034687	0,077982	0,028167	0,002516	0,017343	0,038991
1*2*3	0,026722	0,005031	5,3112	0,033669	0,005074	0,048369	0,013361	0,002516	0,002537	0,024185

ANOVA táblázat

ANOVA; Var.:J (kg/m ² h); R-sqr=,9997; Adj.,99849 (MD) 2**(3-0) design; MS Residual=,0000506 DV: J (kg/m ² h)					
Factor	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	0,000083	1	0,000083	1,648	0,327903
(1) ΔT (°C)	0,298803	1	0,298803	5902,250	0,000169
(2) Q_{rec} (L/h)	0,020374	1	0,020374	402,450	0,002476
(3) C_b (°Brix)	0,001490	1	0,001490	29,427	0,032343
1 by 2	0,004668	1	0,004668	92,203	0,010672
1 by 3	0,001399	1	0,001399	27,640	0,034327
2 by 3	0,006347	1	0,006347	125,374	0,007882
1*2*3	0,001428	1	0,001428	28,209	0,033669
Error	0,000101	2	0,000051		
Total SS	0,334694	10			

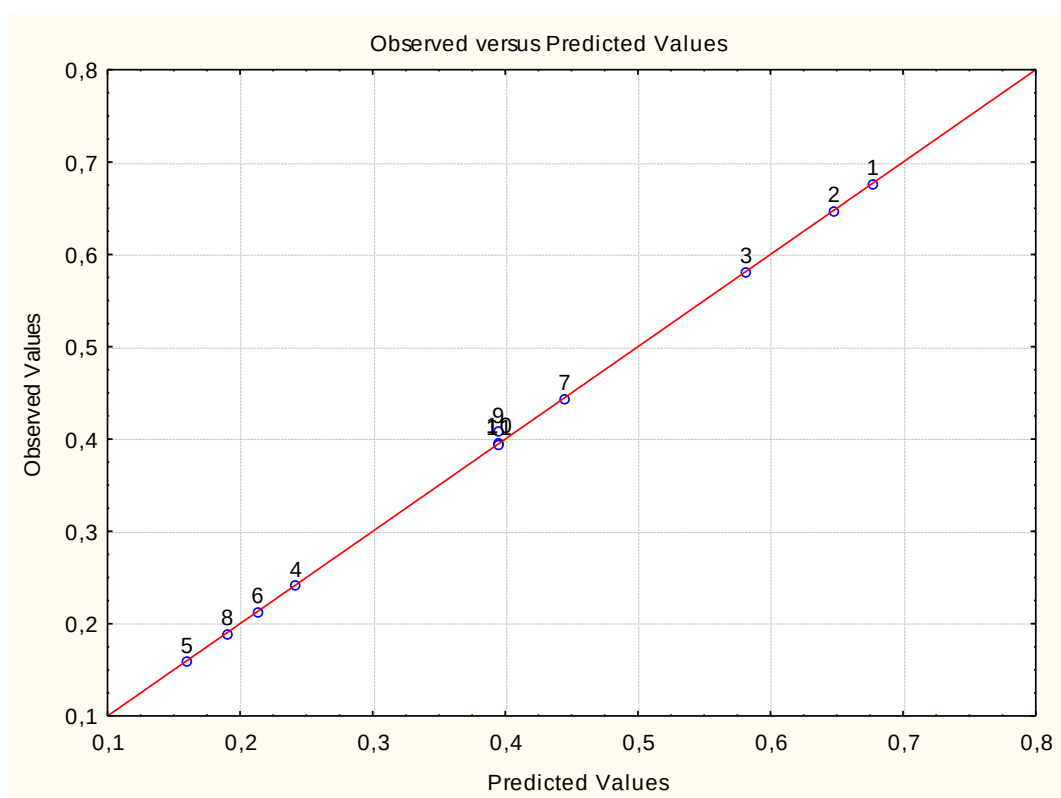
Regressziós koefficiens táblázat

Regr. Coefficients; Var.:J (kg/m ² h); R-sqr=,9997; Adj.,99849 (MD) 2**(3-0) design; MS Residual=,0000506 DV: J (kg/m ² h)						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	-0,594564	0,194495	-3,05696	0,092415	-1,43141	0,242281
Curvatr.	0,006183	0,004817	1,28364	0,327903	-0,01454	0,026909
(1) ΔT (°C)	0,105898	0,012301	8,60896	0,013226	0,05297	0,158825
(2) Q_{rec} (L/h)	0,006935	0,006150	1,12759	0,376580	-0,01953	0,033399
(3) C_b (°Brix)	0,020592	0,008385	2,45576	0,133422	-0,01549	0,056671
1 by 2	-0,001566	0,000389	-4,02468	0,056550	-0,00324	0,000108
1 by 3	-0,003554	0,000530	-6,70122	0,021551	-0,00584	-0,001272
2 by 3	-0,000397	0,000265	-1,49787	0,272880	-0,00154	0,000744
1*2*3	0,000089	0,000017	5,31124	0,033669	0,000002	0,000161

Az MD célfüggvény állandóinak meghatározása

Model is: $J = a_1 \cdot \Delta T + a_2 \cdot Q_{rec} + a_3 \cdot C_b + a_4 \cdot \Delta T \cdot Q_{rec} + a_5 \cdot \Delta T$						
Dep. Var. : $J \cdot T \cdot Q_{rec} \cdot C_b + a_0$						
Level of confidence: 95.0% (alpha=0.050)						
	Estimate	Standard error	t-value df = 3	p-level	Lo. Conf Limit	Up. Conf Limit
a1	0,105898	0,013564	7,80728	0,004374	0,06273	0,149065
a2	0,006935	0,006782	1,02259	0,381767	-0,01465	0,028519
a3	0,020592	0,009246	2,22708	0,112301	-0,00883	0,050018
a4	-0,001566	0,000429	-3,64990	0,035495	-0,00293	-0,000201
a5	-0,003554	0,000585	-6,07719	0,008945	-0,00541	-0,001693
a6	-0,000397	0,000292	-1,35839	0,267465	-0,00133	0,000533
a7	0,000089	0,000018	4,81665	0,017047	0,00003	0,000148
a0	-0,592878	0,214462	-2,76449	0,069889	-1,27539	0,089635

Nemlineáris regresszió becsült és mért értékeinek összehasonlítása



4. sz. Melléklet

Az ozmotikus desztillációs kísérletterv statisztikai kiértékelésének eredményei

Becsült hatások táblázat

Effect Estimates; Var.:J (kg/m ² h); R-sqr=,99673; Adj:,98364 (OD) 2**(3-0) design; MS Residual=,0020811 DV: J (kg/m ² h)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	1,034459	0,016129	64,13698	0,000243	0,965062	1,103856	1,034459	0,016129	0,965062	1,103856
Curvatr.	-0,106225	0,061769	-1,71971	0,227625	-0,371995	0,159546	-0,053112	0,030884	-0,185998	0,079773
(1)T(°C)	0,787005	0,032258	24,39734	0,001676	0,648211	0,925799	0,393502	0,016129	0,324105	0,462899
(2)Q _{rec} (L/h)	0,056128	0,032258	1,73998	0,223990	-0,082666	0,194922	0,028064	0,016129	-0,041333	0,097461
(3)C _b (°Brix)	-0,026936	0,032258	-0,83503	0,491558	-0,165731	0,111858	-0,013468	0,016129	-0,082865	0,055929
1 by 2	0,052429	0,032258	1,62531	0,245602	-0,086365	0,191223	0,026214	0,016129	-0,043183	0,095612
1 by 3	-0,038992	0,032258	-1,20877	0,350266	-0,177786	0,099802	-0,019496	0,016129	-0,088893	0,049901
2 by 3	0,054369	0,032258	1,68545	0,233945	-0,084425	0,193163	0,027184	0,016129	-0,042213	0,096582
1*2*3	0,017534	0,032258	0,54356	0,641232	-0,121260	0,156328	0,008767	0,016129	-0,060630	0,078164

ANOVA táblázat

ANOVA; Var.:J (kg/m ² h); R-sqr=,99673; Adj:,98364 (OD) 2**(3-0) design; MS Residual=,0020811 DV: J (kg/m ² h)					
Factor	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	0,006155	1	0,006155	2,9574	0,227625
(1)T(°C)	1,238753	1	1,238753	595,2304	0,001676
(2)Q _{rec} (L/h)	0,006301	1	0,006301	3,0275	0,223990
(3)C _b (°Brix)	0,001451	1	0,001451	0,6973	0,491558
1 by 2	0,005498	1	0,005498	2,6416	0,245602
1 by 3	0,003041	1	0,003041	1,4611	0,350266
2 by 3	0,005912	1	0,005912	2,8407	0,233945
1*2*3	0,000615	1	0,000615	0,2955	0,641232
Error	0,004162	2	0,002081		
Total SS	1,271887	10			

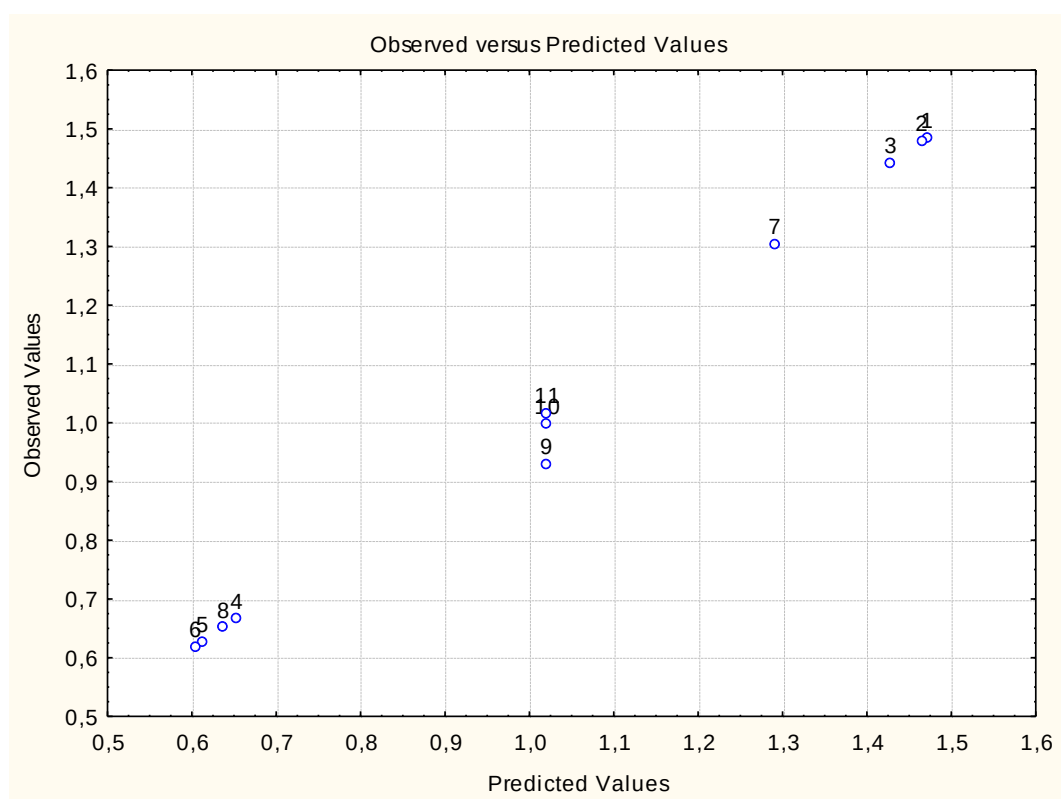
Regressziós koefficiens táblázat

Regr. Coefficients; Var.:J (kg/m ² h); R-sqr=,99673; Adj:,98364 (OD) 2**(3-0) design; MS Residual=,0020811 DV: J (kg/m ² h)						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	-0,319150	1,247024	-0,25593	0,821923	-5,68466	5,046360
Curvatr.	-0,053112	0,030884	-1,71971	0,227625	-0,18600	0,079773
(1)T(°C)	0,066597	0,039434	1,68881	0,233315	-0,10308	0,236270
(2)Q _{rec} (L/h)	-0,005735	0,039434	-0,14543	0,897702	-0,17541	0,163937
(3)C _b (°Brix)	0,014123	0,053763	0,26270	0,817368	-0,21720	0,245447
1 by 2	-0,000410	0,001247	-0,32878	0,773556	-0,00578	0,004956
1 by 3	-0,001527	0,001700	-0,89792	0,463991	-0,00884	0,005789
2 by 3	0,000029	0,001700	0,01732	0,987755	-0,00729	0,007345
1*2*3	0,000029	0,000054	0,54356	0,641232	-0,00020	0,000261

Az OD célfüggvény állandóinak meghatározása

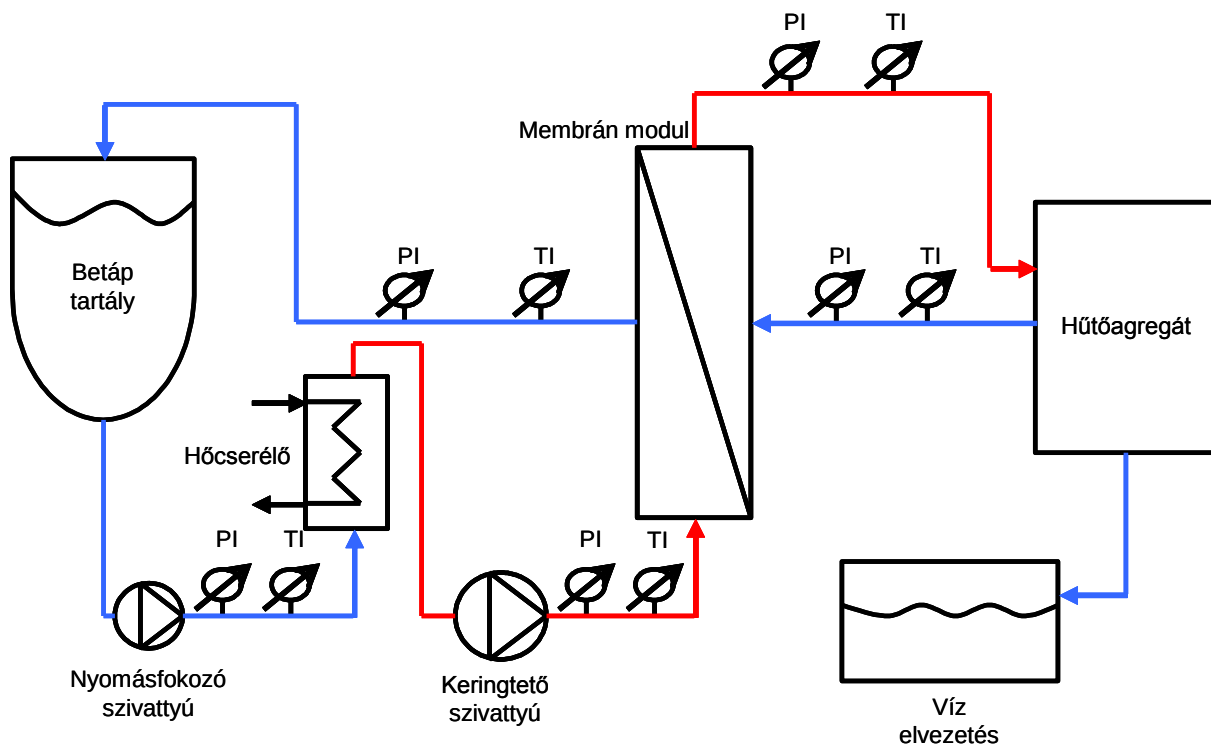
Model is: $J=a1*T+a2*Qrec+a3*Cb+a4*T*Qrec+a5*T*Cb+a6*Qrec*$ Dep. Var. : J Level of confidence: 95.0% (alpha=0.050)						
	Estimate	Standard error	t-value df = 3	p-level	Lo. Conf Limit	Up. Conf Limit
a1	0,066598	0,050692	1,313770	0,280357	-0,09473	0,227924
a2	-0,005734	0,050692	-0,113117	0,917082	-0,16706	0,155591
a3	0,014125	0,069111	0,204376	0,851139	-0,20582	0,234068
a4	-0,000410	0,001603	-0,255781	0,814655	-0,00551	0,004692
a5	-0,001527	0,002186	-0,698520	0,535132	-0,00848	0,005429
a6	0,000029	0,002185	0,013453	0,990111	-0,00693	0,006985
a7	0,000029	0,000069	0,422863	0,700876	-0,00019	0,000249
a0	-0,333664	1,602992	-0,208151	0,848441	-5,43510	4,767771

Nemlineáris regresszió becst és mért értékeinek összehasonlítása



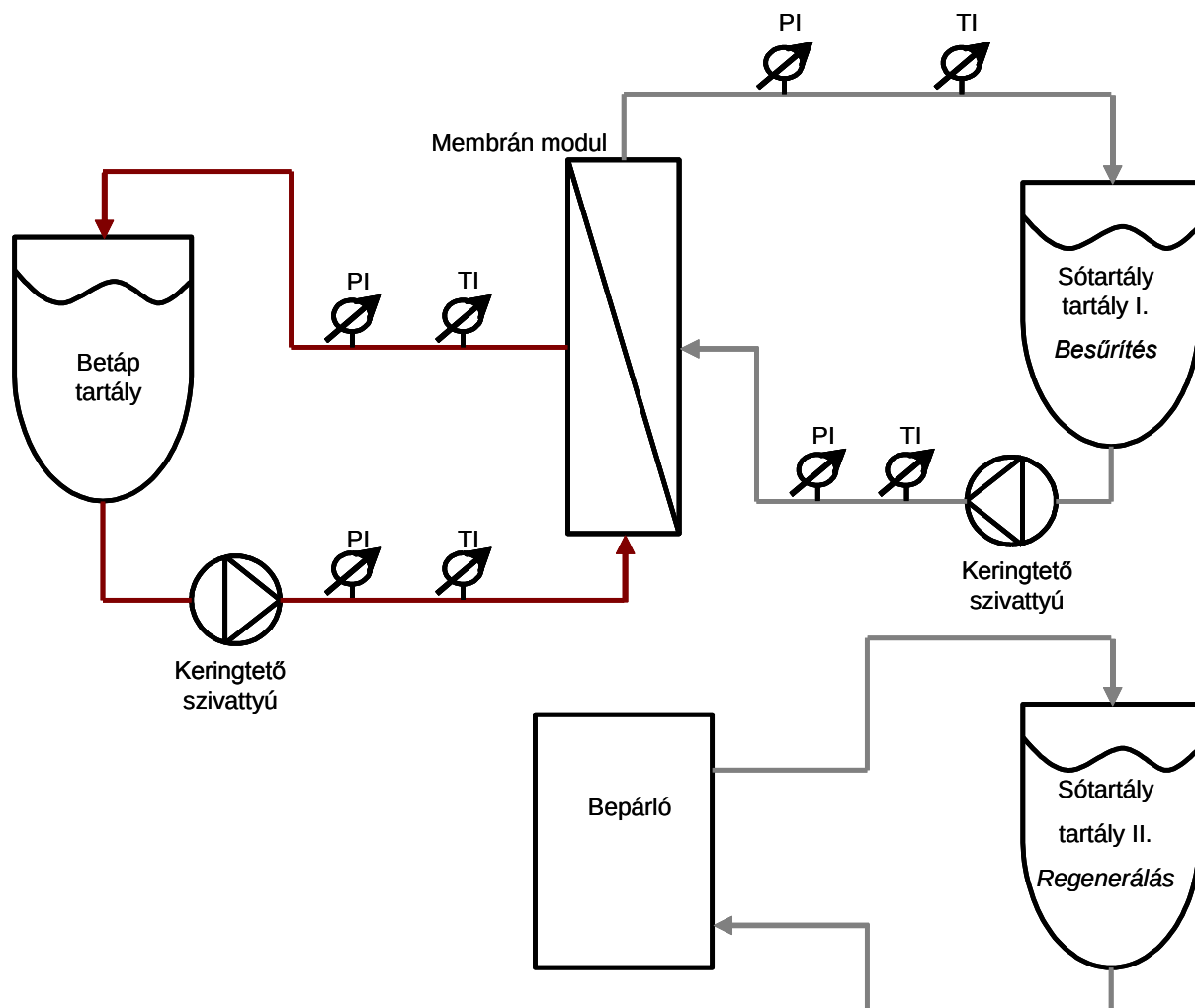
5. sz. Melléklet

Az ipari méretű MD berendezés vázlata



6. sz. Melléklet

Az ipari méretű OD berendezés vázlata



KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Vatai Gyulának dolgozatom elkészítésében nyújtott áldozatkész segítségét. Köszönöm, hogy mindvégig mellettem állt és bízott bennem.

Köszönöm Békássyné Dr. Molnár Erikának, hogy magas szintű szakmai tanácsaival segítette munkámat. Köszönöm, hogy mindvégig segítségemre volt, bármilyen problémával fordulhattam hozzá.

Szeretném megköszönni az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék dolgozóinak, volt és jelenlegi PhD hallgatóinak, köztük Fogarassy Eszternek, Szurduk Sándornak, Vérten Imrének, Román Andrásnak, Rác Gábornak, Rektor Attilának a rengeteg gyakorlati segítséget és tanácsot.

Dolgozatom nem jöhetett volna létre Kiss István és a Fitomark '94 Kft. segítségével, aki félüzemi méréseim elvégzéséhez biztosított helyszínt és alapanyagot, valamint elméleti tudásával és gyakorlati tapasztalataival segítette munkámat.

Nagyon köszönöm segítségét.

Végül szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak, hogy mindvégig mellettem álltak, biztattak és hittek bennem.