

Budapesti Corvinus Egyetem
Élelmiszetudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

Nanoszűrő membránok jellemzése és kiválasztása laktóz besűrítéséhez

Tudományos Diákkör – Dolgozat

Készítette: Bojti Zsuzsanna
Msc. II. évfolyam

Témavezető: Dr. Kovács Zoltán
Élelmiszeripari Műveletek és
Gépek Tanszék

Budapest, 2014

Tartalom

1.	Bevezetés	3
2.	Irodalmi áttekintés	5
2.1	Membránműveletek.....	5
2.2	Membrán kiválasztása	8
2.2.1	Membrán anyaga.....	8
2.2.2.	Konfiguráció	8
2.2.3.	Hőmérséklet és pH.....	10
2.3	A tejsavó membránszűrési lehetőségei	11
2.4	Galakto-oligoszacharid.....	12
2.5	Matematikai összefüggések.....	14
3.	Célkitűzések.....	19
4.	Anyag és módszer	21
4.1	A kiválasztott membránok.....	21
4.2.	Nanoszűrés.....	23
4.3.	Nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfia.....	24
5.	Eredmények	27
6.	Összefoglalás	35
7.	További célkitűzések	36

1. Bevezetés

A megváltozott táplálkozási szokásoknak is köszönhetően megnőtt a civilizációs betegségek előfordulása. Úgy, mint az elhízás, fogszuvasodás, 2-es típusú cukorbetegség, szív- és érrendszeri betegségek, stb. Ezeknek nagy része összefüggésbe hozható a cukorfogyasztással (Szakály, 2006). Emiatt alakult ki az igény a cukor kiváltására, melynek következtében megjelentek a mesterséges édesítőszerrek, amiket a cukorral együtt igen nagy kritikával illettek egészségkárosító hatásuk miatt (Tóth, 2004).

Napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt kap a helyes táplálkozás, a természetes források felhasználása az élelmiszergyártásban. A fogyasztók igyekeznek a mesterséges anyagokat és összetevőket kerülni, sokszor választanak hozzáadott értéket tartalmazó terméket. A *Központi Statisztikai Hivatal* adatai alapján a 2004-es év óta folyamatos csökkenést mutat a magyar lakosság cukor (és méz) fogyasztása.

A cukor kiváltásának lehetősége többek között a tejcukor felhasználása. A tejcukrot egy galaktóz és egy glükóz molekula alkotja. Abban az esetben, ha egynél több galaktóz molekula csatlakozik egyetlen glükózhoz, akkor galakto-oligoszacharid (GOS) molekula alakul ki, aminek az élettani hatásai igen kedvezőek. A szervezet számára nem emészthető, így a bélrendszerbe kerül, ahol pozitív hatást gyakorol a bélflórára. Számos probiotikum prebiotikuma. A GOS nincsen hatással a glikémiás-indexre, ami a cukorbetegség szempontjából fontos. Mivel nem emészthető, így a kalória értéke nulla. A tejcukrot (laktóz) elsősorban tejsavóból nyerik ki enzimes reakcióval. A szintézis során a monomerekből kialakítható a galakto-oligoszacharid, aminek az édesítőhatása és oldhatósága is nagyobb, mint a tejcukoré (Eszterle, 2002).

Ezek alapján ideális édesítőszernek tűnik, ami kielégítené a fogyasztók és az élelmiszeripar elvárásait is. A galakto-oligoszacharid szintézis enzimes reakcióval valósul meg, amihez a tejsavó előkezelésére van szükség, mint a savó zsírtalanítása, fehérje-, sóelválasztása és a laktóz koncentrációja. Ezekhez ideális eljárás a membránszűrők alkalmazása.

Napjainkban a membránszűrő gyártók igen széles palettával vannak jelen a piacon. A szűrők specifikációja számos adatot közöl, de a gyártók különböző paraméterek mellett állapítják meg a termékeikre jellemző értékeket. Ennek következtében a kereskedelmi forgalomban kapható membránok nagyon nehezen vagy egyáltalán nem összehasonlíthatók. Emiatt, ha kialakul az

igény egy adott szűrési feladatra, akkor nehéz megmondani, hogy melyik gyártó, melyik membránja lenne megfelelő a szétválasztáshoz.

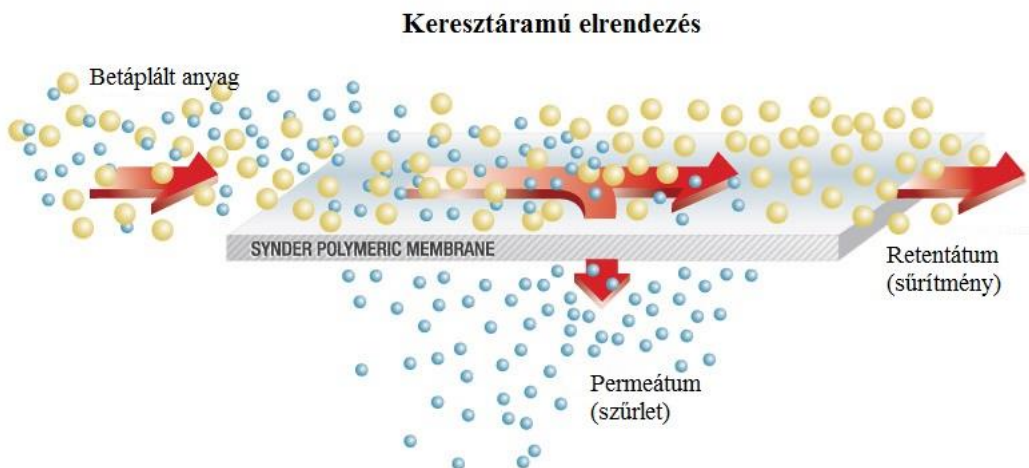
Ez a dolgozat részét képezi a Budapesti Corvinus Egyetemen zajló kutatásnak, amelynek célja tejsavóból magas galakto-oligoszacharid tartalmú szirup előállítása.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Membránműveletek

A membrán egy féligáteresztő hártya, ami válaszfalként használható két fázis között. Funkcióját tekintve érintkeztethet és/vagy elválaszthat. A membránműveletek csoportosíthatók a pórusméretek, folyamat hajtóereje, az anyagvándorlás mechanizmusa, illetve az elválasztandó összetevők alapján. A folyamat hajtóereje lehet a nyomáskülönbség, koncentráció-, hőmérséklet, illetve elektrokémiai potenciálkülönbség (Scott, 1995).

A membránszűrés a membránszétválasztási műveletek részét képezi. A membránszűrés során a bevezetett oldatból két eltérő összetételű és tulajdonságú folyadékáram keletkezik, ezek a permeátum és a retentátum. A permeátum tartalmazza azokat az összetevőket, amik áthaladtak a membrán pórusain (tehát az oldószert is), a retentátum pedig azokat, amik visszamaradtak. Az 1. ábrán a membrán működésének sematikus vázlata található.



1. ábra Keresztáramú elrendezésen bemutatva a membránszűrés elve (www.synderfiltration.com, dátum nélk.)

Napjainkban az 1. ábrán is látható keresztáramú (cross flow) elrendezés az elterjedtebb. Ekkor a betáplált elegy iránya és a membrán felülete párhuzamosak egymásra, így az elvezetett retentátum magával ragadja a nagyobb molekulákat, amik nem képeznek szűrőlepenyt, nem alakítanak ki eltömődést a membrán felületén. Az oldószer és a membrán által átengedett

molekulák permeátumként távoznak. Használatos még a hagyományos (dead end) elrendezés is, amikor a betáplált elegy iránya merőleges a membránra. Ekkor nagyobb az eltömődés valószínűsége és a kialakuló szűrőlepeny eltávolítása is megoldandó. (Strathmann, et al., 2006). A membránszűrés folyamán az anyagtranszporthoz szükséges hajtóerőt a membrán két oldalán fellépő nyomáskülönbség biztosítja. A nyomáskülönbségen alapuló csoportosítás a 1. táblázatban látható.

1. táblázat Nyomáskülönbségen alapuló szűrési műveletek (Strathmann, et al., 2006)

Művelet	Hajtóerő	Anyagátadás mechanizmusa	Áthaladó komponens	Visszatartott komponens
Mikroszűrés (MF)	nyomáskülönbség 0,05 – 0,5 MPa	konvekció, szitahatás	oldószer (víz), oldott anyagok ($<0,1 - 10 \mu\text{m}$)	lebegő anyagok, baktériumok, lipidek, nagyobb kolloidok
Ultraszűrés (UF)	nyomáskülönbség 0,1 – 0,8 MPa	konvekció, szitahatás	oldószer (víz), oldott anyagok ($<1 - 500 \text{ kDa}$)	vírusok, fehérjék, makromolekulák, kolloidok
Nanoszűrés (NF)	nyomáskülönbség 0,3 – 3 (4) MPa	szitahatás, oldódás- diffúzió, Donnan-hatás	oldószer (víz), egy vegyértékű ionok	cukrok, több vegyértékű ionok
Fordított ozmózis (RO)	nyomáskülönbség 1 – 10 MPa	oldódás- diffúzió	oldószer (víz)	egy vegyértékű ionok

Mikroszűrés

Átmenetet jelent a klasszikus és a membránszűrés között. Azokat a részecskéket tartja vissza, amelyek nem oldott állapotban vannak jelen a szűrendő anyagban. Alkalmazott pórusmérete $0,1-10 \mu\text{m}$ (Rektor, 2009).

Ultraszűrés

A ultraszűrés gyakori módja a vizes oldatok besűrítésének és makromolekuláktól való megtisztításának. Ez elsősorban egy méret alapján történő szeparálási eljárás, melynek hajtóereje a nyomáskülönbség. A cross-flow elrendezésben végzett szűrés során megfigyelhető a permeátum fluxusának csökkenése. Ennek oka a visszatartott részecskék koncentráció polarizációja. Mivel az UF hajtóereje a nyomáskülönbség, így megállapítható, hogy a nyomás növekedésével nő a fluxus, a két paraméter kapcsolata lineárisnak mondható. Azonban, ha a fluxus eléri egy bizonyos szintet, akkor a nyomáskülönbséget hiába növeljük, a fluxus változatlan értéken marad. Azt a jelenséget, hogy a fluxus a kezdetekben lineárisan változik a transzmembrán nyomáskülönbséggel, majd egy idő után függetlenné válik tőle, az úgynevezett koncentráció polarizáció jelenségének tulajdonítják. (Yeh & Chen, 2000). Az ultraszűrés (UF) egy elfogadott és gyakran alkalmazott eljárás a tejiparban. A két legelterjedtebb alkalmazási területe a savó frakcionálás és a tej előkoncentráció a sajtgyártáshoz.

Nanoszűrés

A nanoszűrők tulajdonságait tekintve az ultraszűrők és a fordított ozmózis membránok között helyezkednek el. A szétválasztási mechanizmusukat tekintve szterikus és elektromos effektussal is találkozunk. Ez teszi lehetővé a nanoszűrők nagyfokú szeparálási hatékonyságát, aminek következtében kisméretű molekulákat (töltött és töltéssel nem rendelkezőket is) és sókat is képes visszatartani (Bowen & Mohammad, 1998). A nanoszűrő membrán pórusainak mérete 1 nm körüli (Otero & Lena, 2006). A vágási értéke 200 Da és 1000 Da közé esik, tehát a membrán visszatartja a baktériumokat, zsírokat, fehérjéket úgy, mint a mikro- és ultraszűrők. Ezen felül visszatartja a cukrokat és a több vegyértékű ionokat is. Így a szűrletbe az oldószer molekulái és az egy vegyértékű anyagok nagyobb része kerül. Hajtóerő a membrán két oldalán fellépő nyomáskülönbség. A nanoszűrők esetén elterjedtebb a cross-flow elhelyezés a dead enddel szemben. (Hubbard, 2002)

Fordított ozmózis

A fordított ozmózis (reverse osmosis - RO) a legkisebb pórusméretekkel dolgozó folyadék - folyadék szeparációs membrántechnológia. Tulajdonképpen az oldószer az egyetlen anyag, ami áthalad a membránon, minden más oldott komponenst visszatart. (Wagner, 2001)

2.2 Membrán kiválasztása

2.2.1 Membrán anyaga

A membrántechnológiák kialakulása az 1950-es évekre tehető. Kezdetben természetes alapanyagú polimereket alkalmaztak, melyekről az 1970-es években tértek át a szintetikus polimerekre. Ezek mechanikailag és kémiaiilag is stabilabbak. Ennek hatására az alkalmazási területek kiszélesedtek.

A membránok felépítésük szerint lehetnek szimmetrikusak vagy aszimmetrikusak. Az előbbi egy vékony filmrétegből áll, amit egyetlen anyag alkot. Pórusméretei állandóak a membrán teljes vastagságában. Az aszimmetrikus membránok ezzel szemben tartalmaznak egy ultra vékony, szelektív felső réteget és egy porózusabb támasztóréteget. Ha a két réteg különböző polimerekből készül, akkor kompozit (composite) membránról beszélünk. A ma kapható NF membránok mind összetettek vagy vékony filmrétegben összetettek (TFC). (Mulder, 1997)

A legtöbb NF membrán polimerekből készül, aminek nagy része organikus, mint a cellulóz származékok (pl. cellulóz acetát), poliszulfon, poliétersulfon, poliamid, polikarbonát, polipropilén. Ezek az anyagok nem használhatók agresszív környezeti tényezők esetén, mint a magas pH, hőmérséklet, vagy szerves oldószerek. Ilyen esetekben érdemes kerámia membránt választani. (Yacubowicz & Yacubowicz, 2005 (42)) A membrán anyaga lehet szervetlen is. Ilyen például a kerámia vagy a fém. Ezek a hővel és kémiai anyagokkal szemben ellenállóak. Többnyire mikroszűrők esetén alkalmazzák. (Baker, 2004)

2.2.2. Konfiguráció

A membránok többnyire kis egységekben kaphatók, úgynevezett modulokban, amik védelmet nyújtanak a környezeti behatások és az üzemeltetési nyomás ellen. A legelterjedtebb felépítések a lapmembrán, csőmodul, üreges szál (hollow-fibre), kapillárcsöves és spirál membrán. (Vankelecom, 2002)

Lapmembrán modulok (flat sheet, plate and frame):

A membránlapokat porózus lapok és távtartók választják el egymástól. Alkalmasak a dead-end és cross-flow szűrésre. Előnyük továbbá, hogy könnyen tisztíthatóak, szétszedhetőek és méretre alakíthatóak. Hátrányuk, hogy viszonylag kicsi az egységnyi

térfogatba beépíthető felület. Ennek és a laponkénti összeállításuknak köszönhetően ideálisak laborhasználatra.

Spiráltekercs modulok (spiral wound):

A spirál tekercs elemeket eredetileg a tengervíz sótalánítására dolgozták ki, de kompakt megjelenésének és alacsony árának köszönhetően hamar népszerűvé vált egyéb iparágakban is. Többek között alkalmazzák a tej- és papíriparban, magas tisztaságú vizek előállításánál. A nevéből adódóan a lapmembránokat egy perforált cső köré, spirálisan tekerik fel. A membránokat szűrletelvezető és távtartó rétegekkel kombinálják. Az oldat a tekercs egyik végén áramlik be, a sűrítmény a másikon, míg a szűrlet a perforált csövön. (Wagner, 2001) A spiráltekercs felépítését a 2. ábra szemlélteti.

Csőmodul (tubular membranes):

Egy vagy több, párhuzamosan futó membráncsőből áll. Hatékonyan alkalmazható alacsony transzmembrán-különbség esetén, fajlagos szűrőfelülete azonban kicsi. (Marriott & Sørensen, 2003). A felépítése egyszerű, könnyen átlátható. Egyetemek, különböző oktatási intézmények előszeretettel alkalmazzák. Nagy előnye, hogy elviselik a lebegő anyagok, rostok jelenlétét egészen nagy mértékig. Hátránya azonban, hogy nagy az energiaigénye, valamint a tisztítás során sok vegyszert és vizet igényel.

Kapillárcsőves (fiber system):

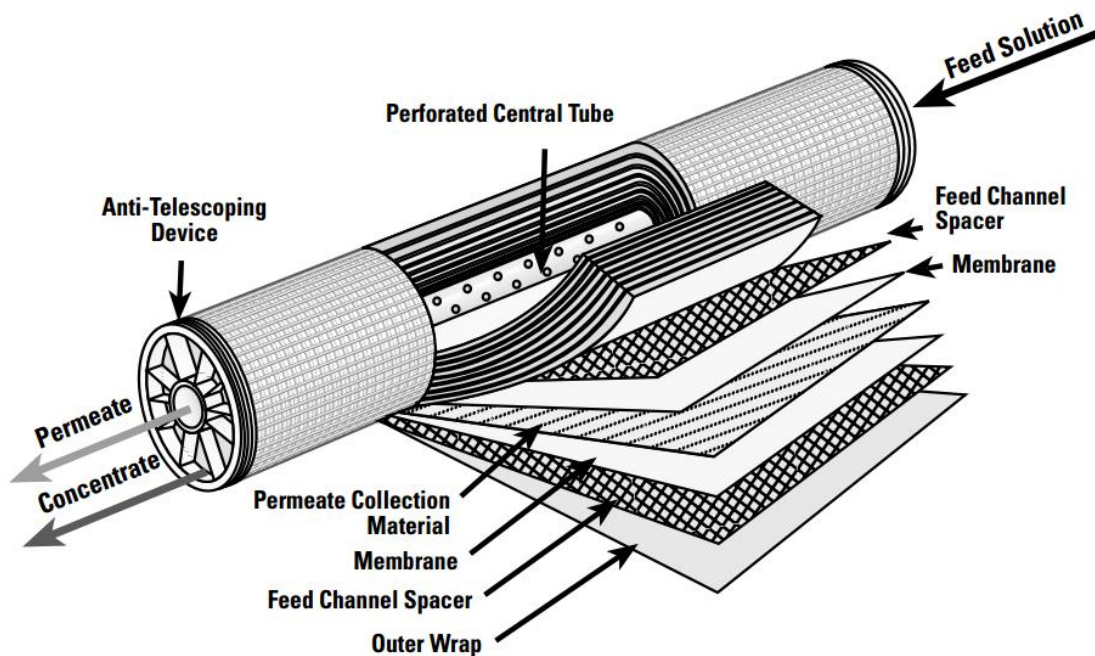
Sok kis membráncsővecske alkotja. Az átmérője < 2 mm. A drágább felépítésű elemek közé tartozik és mechanikailag nem tekinthető kellően stabilnak. Többnyire tejek ultraszűrését végzik vele és olajemulziókat kezelnek.

Üreges szál (hollow-fibre) és modul:

Sok kis membráncsővecske alkotja. az átmérője 0,05 és 0,4 mm közé esik. Ennél és a kapillárcsőves felépítésnél érhető el a legnagyobb membránfelület.

Kerámia (ceramic) membrán:

A kerámia membrán a legdrágább kategóriába tartozik. Kiválóan alkalmazható mikroszűréshez (Wagner, 2001).



2. ábra Spiráltekercs membrán felépítése (Wagner, 2001)

2.2.3. Hőmérséklet és pH

A membránszűrés egyik befolyásoló tényezője a hőmérséklet. Magasabb hőmérsékleten ugyanis nagyobb szűrletfluxus érhető el. Ennek oka, hogy a hőmérsékletemelkedés csökkenti az oldat viszkozitását, aminek köszönhetően nő az áramlási sebesség. Másik lehetséges válasz arra, hogy miért nő a fluxus az, hogy megnő a diffúziós tényező, ami csökkenti a kialakuló határréteg ellenállását. Valamint feltételezhető, hogy a hőmérséklet hatására kitágulnak a membrán pórusai. (Rektor, 2009)

A megfelelő berendezés kiválasztásakor nem elegendő magának a membránnak a hőtűrőképességét vizsgálni. A szűk keresztmetszetet többnyire a ragasztók, távtartók és a hordozó anyagok jelentik. Ilyen például a legtöbb spirál membrán esetén használt polietilén hordozó anyag, ami kiválóan ellenáll a magasabb hőmérsékletnek, nem úgy, mint a savas közegnek. Ennek épp az ellenkezője mondható el a polipropilén hordozót tartalmazó modulokról, ahol a

magas hőmérséklet jelenti a problémát. A legtöbb spirál modul belső elvezető csövét polivinilklorid-ból (PVC) készítik, ami nem bírja a magasabb hőmérsékletet. Léteznek drágább anyagok, amik ellenállnak a magas pH-nak és hőmérsékletnek egyaránt (poliszulfon) (Wagner, 2001).

2.3 A tejsavó membránszűrési lehetőségei

A tejsavó egy melléktermék, ami a sajt-, túró- és kazeingyártás során nagy mennyiségben keletkezik. Tejtermék előállítás során a zsír és a kazeinfehérjék túróvá tömörülnek, miközben az oldott tejsavó fehérjék (elsősorban a laktoalbuminok és laktoglobulinok), a laktóz és ásványi sók a tejsavóba kerülnek. A tejsavó átlátszó, zöldes-sárgás színű folyadék, enyhe savanykás ízzel. Megkülönböztetünk édes és savanyú savót. Az édes tejsavó enzimatis alvasztással, míg a savanyú tejsavas alvasztással képződik (González-Martinez, 2002). A sajtgyártás során - a tej minőségétől függően - csaknem 10 kg tej szükséges 1-2 kg sajt előállításához, a maradék 8-9 kg a folyékony savó. Az alacsony szilárd anyag tartalom és a kedvezőtlen laktóz-protein arány miatt a tejsavó feldolgozás egy igen bonyolult művelet. A tejsavóból ultraszűréssel savó fehérje koncentrátum állítható elő (Cheryan, 1998).

A tejsavó számos környezeti problémát okozhat szennyvízként a csatornahálózatba juttatva. Ennek egyik oka a magas biológiai- (BOI) és kémiai oxigénigénye (KOI). Továbbá a savó nagy számban tartalmaz fehérjeösszetevőket, mint a β -lactoglobulin, α -lactalbumin, lactoferrin, laktoperoxidáz, stb., amik értékes komponensek lehetnének a további felhasználás során, de a szennyvízbe kerülve káros hatással vannak a környezetre. (Bhattacharjee, et al., 2006).

Az értékes oldott anyagok kinyerése és a környezet megóvása miatt a savófeldolgozás egyike a legfontosabb membránműveleteknek a tejiparban. A mikroszűrés (MF) használható a tejsavbaktériumok, illetve más mikroorganizmusok számának csökkentésére. Alkalmas továbbá a savó zsírtalanítására, valamint kíméletes sterilizációs eljárást biztosít. A tejipar volt az egyik legjelentősebb érdekelt az ultraszűrés (UF) fejlesztésében. Az ultraszűrésnek két lehetséges felhasználása ismert a tejiparban: a fehérjék elválasztása a savótól, és a tej előszűrése a sajtgyártáshoz. A kinyert fehérjekoncentrátum különböző lehet a fehérjetartalom és értékes anyagok szerint. Az UF során kinyert fehérje más iparágakban felhasználható. Ha az UF

permeátumot továbbsszűrjük nanoszűrő membránon, akkor laktóz sűrítmény keletkezik. (Rektor & Vatai, 2003)

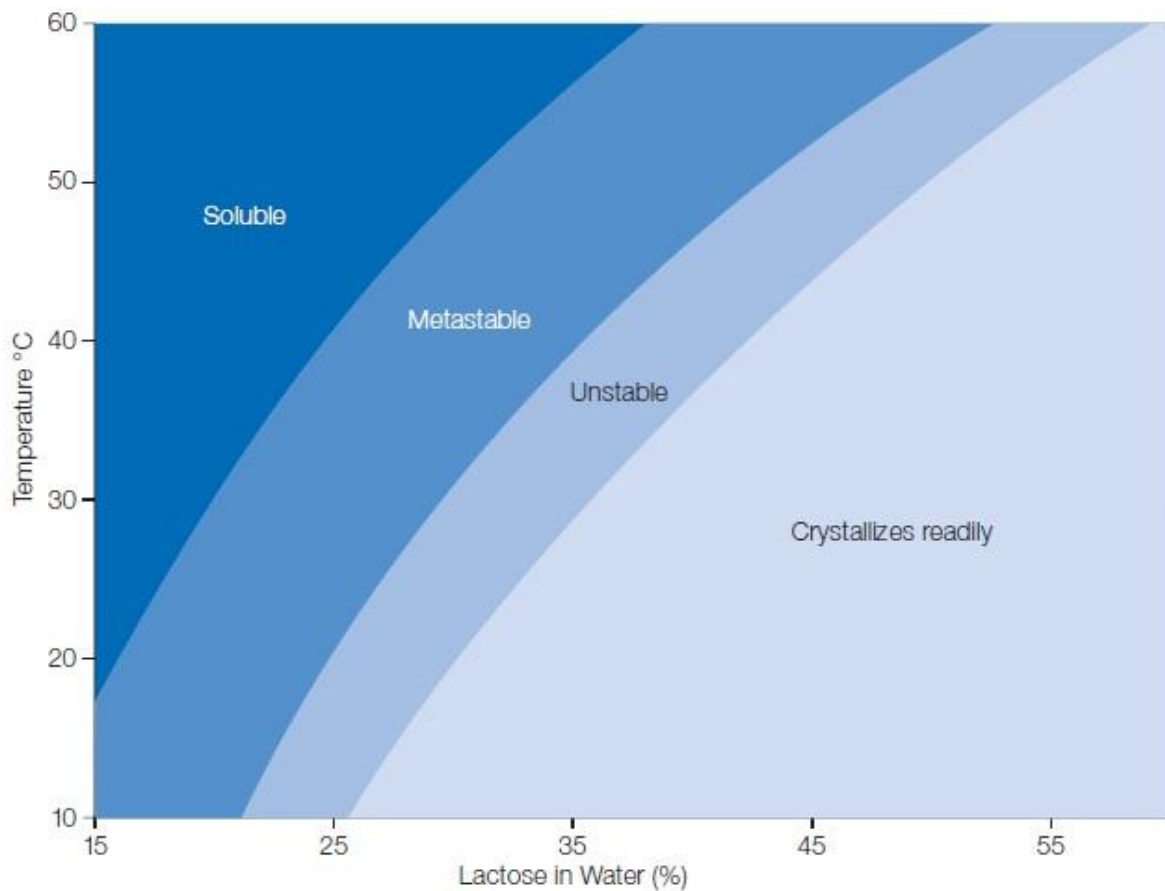
2.4 Galakto-oligoszacharid

Egyre nő az érdeklődés az olyan funkcionális élelmiszerek és összetevők iránt, amelyek jótékony hatást gyakorolnak az emberi szervezetre. Ez megnyilvánul a prebiotikumok egyre gyakoribb használatában. A prebiotikumok nem emészthető élelmiszer összetevők, melyek jótékony hatásukat így a vastagbélben tudják kifejteni. A vastagbélben megtalálható számos baktérium (pl.: *Bifidobacterium* sp. és *Lactobacillus* sp.) szaporodását, növekedését és aktivitását képes szelektíven fokozni. (Sungsoo Cho & Finocchiaro, 2010)

Számos oligoszacharidot funkcionális élelmiszer összetevőnek tartanak, prebiotikus hatást tulajdonítanak nekik, kedvező hatást gyakorolnak az emberi szervezetre, valamint fizikokémiai tulajdonságaik előnyösek az élelmiszer előállítás során. A prebiotikus oligoszacharidok általában 2-10 összekapcsolódó cukor monomerből épülnek fel. (Gibson & Roberfroid, 1995).

A galakto-oligoszacharid (GOS) napjainkban a legnagyobb mennyiségben előállított prebiotikus oligoszacharid. Az előállítása történhet a laktóz (tejcukor) enzimmel való kezelésével. A reakcióban résztvevő enzim a β -galaktozidáz. A laktóz egy diszacharid, ami β -D-galaktózból és β -D-glükózból áll, amik β -1,4-es glikozidos kötéssel kötődnek egymáshoz. Többnyire tehéntej savóból vonják ki. A β -galaktozidáz egyaránt képes a β -kötéssel rendelkező cukrok hidrolízisében és szintézisében is részt venni. A laktóz enzimes kezelése során GOS szintézis zajlik. Ahhoz, hogy nagymértékű galakto-oligoszacharid szintézis menjen végbe és elsősorban ne monomerek keletkezzenek, szükséges, hogy a laktóz koncentráció kellően nagy legyen. Ennek a koncentrációnak a mértékéről több cikkben is olvashatunk: 200-400 g/L laktóz koncentráció mellett 21-26 m/m% GOS keletkezik (Albayrak & Yang, 2002), míg mások (Iwasaki, et al., 1996) 379.9 g/L laktózkoncentráció esetén 30%-os GOS kihozatalt értek el. Mindkét kutatás során 40 °C-os hőmérsékleten 4-5 pH mellett dolgoztak. A laktóz kiindulási koncentrációja 48,5 g/L (Atra, et al., 2005). A laktóz vízben oldható, de nem olyan mértékben, mint a fruktóz, szacharóz vagy a dextróz. Ahhoz, hogy a laktózt besűrítsük, magas hőmérséklettel kell dolgoznunk, különben kikristályosodik az oldatból (Burrington, 2004). Erre a magyarázat a

3. ábrán látható. Ahogyan azt az ábra is szemlélteti, nagy koncentráció esetén a laktóz csak magas hőmérséklet mellett tartható oldatban.



3. ábra Lakzót oldhatósága vízben, különböző hőmérséklet esetén (Burrington, 2004)

A GOS elterjedése annak is köszönhető, hogy jól oldhatónak és stabilnak számít (kibírja a magas hőmérsékletet és savas környezetet). Alkalmazható savas készítményekben, mint a gyümölcslevek, joghurtok és hőkezelt élelmiszerekben, mint a sütőipar termékei. Napjainkban számos, kereskedelmi forgalomban kapható élelmiszerben találkozhatunk galakto-oligoszachariddal. Ilyenek például a tej- és sütőipari termékek, reggeliző gabonapelyhek, különböző italok, de megtalálhatóak csecsemő tápszerekben, funkcionális élelmiszerekben vagy a beteggondozás speciális tápszereiben. Az adagolás élelmiszertípusonként eltérő lehet: csecsemő tápszerekben 0,8 g GOS/100 ml koncentrációig, funkcionális élelmiszerekben 5g GOS/ 100 g- ig. A Vivinal® GOS (FrieslandCampina Domo, Hollandia) egy kereskedelmi forgalomban kapható galakto-oligoszacharid készítmény. A Vivinal GOS-ban különböző hosszúságúak a szacharidok, a diszacharidtól (DP2) egészen az oktaszacharidig (DP8). (Sungsoo Cho & Finocchiaro, 2010)

A Vivinal GOS szirup és a tisztított szirup összetevői, és azok aránya a 2. táblázatban láthatóak.

2. táblázat Vivinal GOS termékek összetevői (FrieslandCampina, dátum nélk.)

Összetevő	Szirup	Tisztított szirup
Laktóz (m/m%)	21	23
Glükóz (m/m%)	19	5
Galaktóz (m/m%)	1	
GOS (m/m%)	59	72

2.5 Matematikai összefüggések

A membránok várható teljesítményének feltérképezése nagyon fontos a szűrési folyamatok tervezése és az üzemeltetés szempontjából. Ahhoz, hogy megjósolhassuk a membrán teljesítményét szükséges a kulcsfontosságú jellemzők megismerése. A nanoszűrő membránok jellemzése többnyire a szerkezeti vagy elektromos paraméterek alapján történik. A membrán szerkezetét jellemzi a pórusméret és a membránvastagság, elektromos jellemzője pedig a töltéssűrűség. Az említett tulajdonságok kellően pontos, használat előtti feltérképezéshez számos kísérlet elvégzése szükséges, különböző méretű és töltésű oldott anyagokkal, különböző üzemeltetési feltételek mellett.

Membrán vásárlása esetén kénytelen a vásárló a gyártók által megadott paraméterekre támaszkodni. Az NF membránok esetében ezek az információk igen korlátozott számú peremabilitási értékből, sóvisszatartásból és töltés nélküli részecske visszatartásából állnak. A visszatartási értékeket többnyire magas fluxus mellett adják meg. Kérdéses azonban, hogy kellő pontossággal jósolhatóak-e meg a membránra jellemző és a szűrési folyamatot befolyásoló tényezők (pórusméret, membránvastagság, töltéssűrűség) az előbbieken felsorolt, gyártók által megadott értékek alapján. (Bowen & Mohammad, 1998)

A nanoszűrő áteresztőképessége, töltéssel nem rendelkező részecskék esetén, leginkább a vágási értékkel jellemezhető (MWCO), aminek a dimenziója Dalton, ami azt a molekulatömeget jelöli, amit a membrán 90%-ban visszatart (Román, 2010). A vágási értéket a gyártók általában megadják és értéke 200 és 1500 Da között változik. Azonban nincsen általános módszer a

membránok vágási értékének pontos meghatározására, így a kapott érték nagymértékben függ az alkalmazott mérési módszertől. A gyártók által mért MWCO értékek mellett nem minden esetben tüntetik fel a mérési paramétereket, mint a hőmérséklet, az alkalmazott nyomás, stb. A mérési módszerek eltéréseiből adódik, hogy a különböző gyártók által kínált membránok nehezen hasonlíthatóak össze. (Kovács & Samhaber, 2008)

A nanoszűrőket leíró modellek segítségével képet kaphatunk a membrán jellemző tulajdonságairól az alkalmazott mérési paraméterek és az oldott molekulák méretének függvényében. (Gozálvez-Zafrilla & Santafé-Moros, 2008)

A Spiegler–Kedem–Kachalsky modell alapja az irreverzibilis termodinamika elve, és széleskörűen alkalmazható a fordított ozmózis és nanoszűrés leírására. Ez a megközelítés a membránt egy fekete doboznak tekinti és nem ad betekintést a membrán struktúrájába és morfológiájába. A visszatartás (R) és az oldott anyag fluxusa (J_v) közötti összefüggést az alábbi kifejezés adja:

$$R = \frac{\sigma \times (1 - \exp(\frac{\sigma-1}{P_s} \times J_v))}{1 - \sigma \times \exp(\frac{\sigma-1}{P_s} \times J_v)}, \quad (1)$$

ahol a membránra jellemző két paraméter a reflexiós koefficiens σ és az oldott anyag permeabilitási koefficiense P_s .

A visszatartás jellemezhető:

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

ahol c_p és c_r az oldott anyag koncentrációját mutatják a permeátumban és a retentátumban.

Az oldott anyag membránon való átáramlása leírható a kiterjesztett Nernst-Planck egyenlettel, aminek része a diffúzió, konvekció és az elektronvándorlás. A töltés nélküli részecskék esetében, ahol az elektrosztatikus jelenség nem játszik szerepet, a moláris oldott anyag fluxusa (j_s) meghatározható a diffúziós és konvekciós kifejezések összegéből:

$$j_s = K_c c V - D_p \frac{dc}{dx}, \quad (3)$$

ahol V az oldószer térfogatárama, K_c a konvektív akadályoztatás faktora és D_p az akadályoztatott oldott anyag diffúziója a membránpórusokban. Az utóbbit megkaphatjuk a főtömeg diffúziójának D_∞ és a diffúziós visszatartás K_d összefüggéséből, korrigálva a η_0/η_p tényezővel, ami a főtömeg és az oldószer viszkozitásának hányadosa, tehát:

$$D_p = K_d D_\infty \times \frac{\eta_0}{\eta_p} \quad (4)$$

A Donnan sztérikus-pórus modell (DSP) alapján a következő összefüggések állapíthatóak meg az oldott anyag és a pórus rádiuszának hányadosa (λ) és a visszatartási tényezők (K_c , K_d) között:

$$K_c = (2 - \Phi)(1 + 0.054\lambda - 0.988\lambda^2 + 0.441\lambda^3) \quad (5)$$

$$K_d = 1 - 2.30\lambda + 1.154\lambda^2 + 0.224\lambda^3, \quad (6)$$

ahol a sztérikus felosztási koefficiens (Φ) az alábbi módon számolható, ha a koncentráció-polarizációt figyelmen kívül hagyjuk:

$$\Phi = (1 - \lambda)^2 \quad (7)$$

A modell feltételez egy állandó oldószer sebességet a pórusokban és egy Hagen-Poiseuille típusú parabolikus profilt. Az oldószer sebessége olyan hengeres pórusok esetén, amelyek átmérője konstansnak tekinthető, leírható a Hagen-Poiseuille törvény alapján:

$$V = \frac{r_p^2 (\Delta P - \Delta \pi)}{8 \eta_p \left(\frac{\Delta x}{A_k} \right)}, \quad (8)$$

ahol x a membránvastagság, A_k a membrán porozitása, η_p az oldószer viszkozitása a pórusokban, ΔP az alkalmazott nyomás és $\Delta \pi$ az ozmotikus nyomáskülönbség a pórusok mentén.

Az oldószer viszkozitása igen eltérő lehet a főtömegben és a pórusok között. A kettő hányadosa kifejezhető a pórus méretének függvényében:

$$\frac{\eta_p}{\eta_0} = 1 + 18 \left(\frac{d}{r_p} \right) - 9 \left(\frac{d}{r_p} \right)^2, \quad (9)$$

ahol d az adott oldószer rétegnek a vastagsága. A (8) egyenlet behelyettesíthető a (3) egyenletbe és így az oldott anyag fluxusa a $j_s = c_p \cdot V$ egyenlettel kifejezhető. A koncentráció gradiens integrációja a membránon keresztül:

$$R = 1 - \frac{K_c \Phi}{1 - (1 - K_c \Phi) \exp(-Pe_m)}, \quad (10)$$

ahol a módosított dimenziómentes Peclet-szám (Pe_m) - megmutatja a konvekció relatív fontosságát a diffúzió során - kifejezhető:

$$Pe_m = \frac{K_c V \Delta x}{K_d D_p A_k} \quad (11)$$

Így a (10) egyenletből megkapjuk a korlátozó visszatartást:

$$\sigma = 1 - K_c \Phi \quad (12)$$

A DSP modell gömbölyű oldott molekulákat feltételez, párhuzamos, henger alakú membrán pórusokat, azonos és konstans keresztmetszettel.

Számos leírás található a molekulamérettel kapcsolatban, mint a Stokes-rádiusz, a hidrodinamikai vagy moláris térfogatból származtatott átmérő, az effektív átmérő és a molekuláris szélesség.

A Stokes-rádiusz adott molekulatömeg mellett a következőképpen határozható meg:

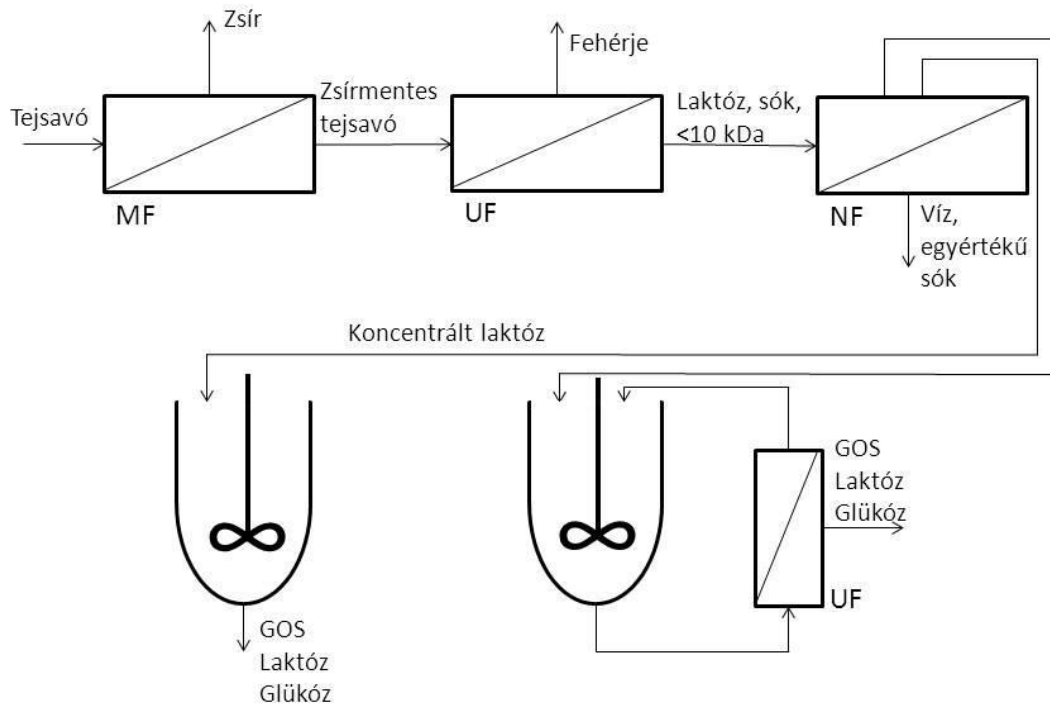
$$\log r_s = -1.4854 + 0.461 \log(Mw) \quad (13)$$

(Kovács & Samhaber, 2008) (Schäfer, et al., 2005)

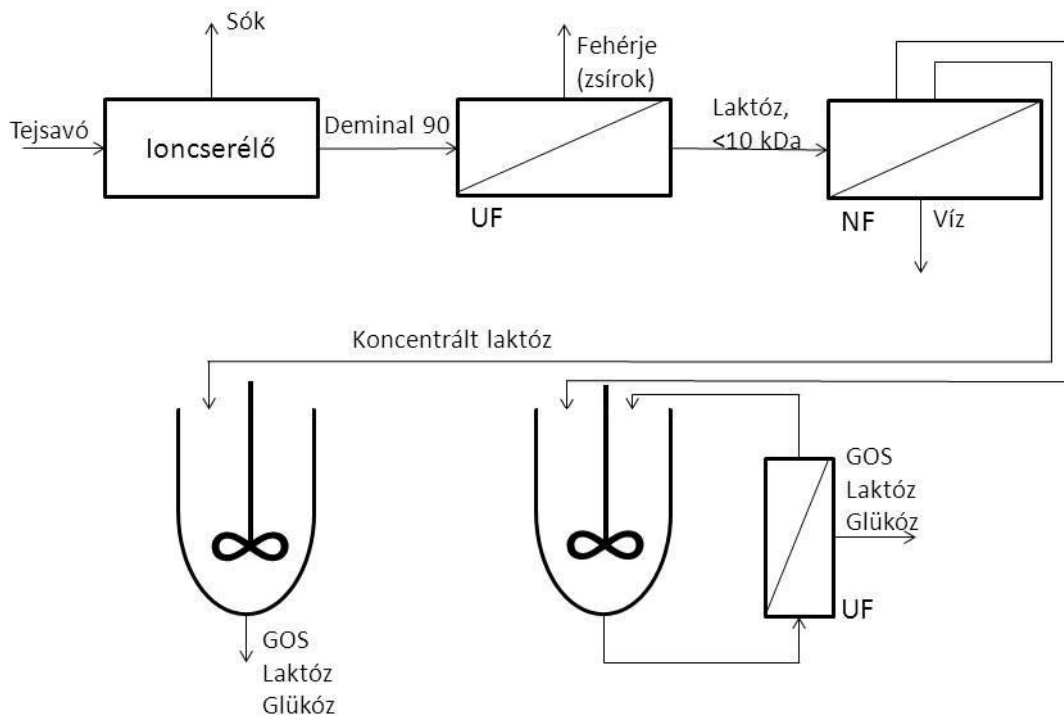
3. Célkitűzések

Célkitűzéseim között szerepel a ma kereskedelmi forgalomban kapható nanoszűrő membránok jellemzése, ami a későbbiekben támpontként szolgálhat szűrési feladatok elvégzésénél. Ennek a feltérképezésnek a segítségével számos membránról kaphatunk átfogó képet, ami megkönnyíti az adott feladathoz a leginkább megfelelő szűrő kiválasztását.

Továbbá célom, hogy gyártói katalógusok alapján olyan membránokat válasszak ki, amelyek nagymértékben visszatartják a laktózt. Ez a dolgozat részét képezi a Budapesti Corvinus Egyetemen zajló kutatásnak, ahol végeredményben galakto-oligoszacharidban gazdag szirupot szeretnénk előállítani. Ennek menetét a 4. és 5. ábrák szemléltetik. A 4. ábrán a kiindulási anyag a tejsavó, amiből először mikroszűréssel vagy centrifugálással leválasztjuk a zsírokat. Ezt követi az ultraszűrés a fehérjék kiválasztásához. A retentátumot egy nanoszűrő modulra vezetjük. Itt történik meg az oldószer és a sók elvezetése, valamint a laktóz bekoncentrációja, ami azért szükséges, mert a galakto-oligoszacharid szintézisét végző β -galaktozidáz enzim csak nagykoncentrációjú laktóz esetén működik hatékonyan. Ha alacsony koncentrációjú oldattal dolgozunk, akkor nem jön létre a szintézis, vagy csak kis mértékben és az oldatban szabad monomerek (glükóz, galaktóz) lesznek jelen a galakto-oligoszacharid helyett. A nanoszűrő permeátumához folytonos vagy szakaszos eljárás keretein belül adagoljuk az enzimet, aminek a hatására végbemegy a szintézis. A 5. ábrán ugyanez a folyamat látható, csak első lépésként ioncserélőbe vezetjük be a tejsavót. A továbbiakban tehát nem lesz jelen só a rendszerben. A későbbiekben a FrieslandCampina kereskedelmi forgalomban is kapható Deminal 90 (FrieslandCampina Domo, Hollandia) termékével dolgozunk, ami ioncserélt tejsavó. Ebben a dolgozatban célom egy olyan nanoszűrő membrán kiválasztása, ami a legnagyobb mértékben visszatartja a laktózt. Emellett vizsgálom a laktóznál nagyobb és kisebb molekulák visszatartási mértékét. A dolgozatban nem térek ki a membránok töltött részecskékkel szembeni viselkedésére, mert a későbbiekben ioncserélt oldattal dolgozunk, így a sók jelenlétével - amik kellemetlen ízt adnának a végterméknek - nem kell számolnunk.



4. ábra Folyamatábra GOS előállításához tejsavóból



5. ábra Folyamatábra GOS előállításához ioncserélővel

4. Anyag és módszer

4.1 A kiválasztott membránok

A 3. fejezetben kitűzött céljaimnak megfelelően gyártói katalógusokban nanoszűrő membránokat kerestem. Olyan gyártók kerültek szóba, akik lapmembránokat és spirál-modulokat is kínálnak. Laborkörülmények között a lapmembránok használata terjedt el. Ekkor zajlik a szűrő feltérképezése, jellemzőinek leírása. Ennek a feladatnak az elvégzéséhez fontos, hogy a membrán könnyen kezelhető, méretre alakítható, tisztítható legyen. Fontos továbbá, hogy a tisztítása legyen egyszerűen megoldható. A membrán karakterizáció során érdemes egyszerre több elemet is vizsgálni ugyanazon mérési paraméterek között. Erre a célra is kiválóan alkalmasak a lapmembránok, mert egymásra helyezhetőek és ha a szétválasztandó oldatot párhuzamosan tápláljuk az egyes szűrőkre, akkor megvalósítható az azonos mérési körülmény. A membránok jellemzése során különböző méretű és töltésű molekulák visszatartását figyelik, amiből különböző matematikai modellek segítségével számolhatóak a membrán paraméterei.

A membránok jellemzését követi a kiválasztott elem laborméretű tesztelése. Ekkor az iparban is alkalmazott módon, kisebb méretben végzik el a szétválasztást. Ebben az esetben már azzal az oldattal dolgoznak, aminek a szétválasztására a későbbiekben ipari méreteken kerül sor. A spirál modul választása jó döntésnek bizonyul, mivel a fajlagos felülete a többi membránhoz képest nagy, így nem foglal sok helyet.

A membrán felépítésének kiválasztását követte az aktuális piac feltérképezése. Ez egy több hetes folyamat volt, aminek során igyekeztem a ma létező összes membrángyártó cég honlapját elérni és az általuk kínált termékkatalógusokat tanulmányozni. Célom volt olyan lapmembránt találni, aminek az anyagából, ugyanaz a cég készít spirál membránt is.

Az általam keresett membrán paramétereit tekintve hőtűrő (duratherm), 4-5 pH mellett alkalmazható, az élelmiszeriparban megkövetelt mértékben tisztítható (sanitary use). Ezek mellett figyelembe kellett vennem, hogy laboratóriumi méretben is kapható spirál-modult keressek, aminek átmérője nem haladja meg a 2,5 inchet, hossza pedig a 4 inchet.

A fenti paramétereknek megfelelő membránok listáját a 3. táblázat mutatja be.

3. táblázat A kívánt paramétereknek megfelelő membránok listája

Gyártó	Lapmembrán kódja	Spirál membrán kódja	Max. üzemeltetési hőmérséklet	pH	Max. üzemeltetési nyomás (bar)
Alfa Laval	NF	NF/2517	50°C	3-10	55
Alfa Laval	NF99	NF99/2517	50°C	3-10	55
Alfa Laval	NF99HF	NF99HF/2517	50°C	3-10	55
Synder	NFW	NFW-2A-1812F	50°C	3-10,5	30 (>35°C)
Synder	NFG	NFG-2A-1812F	50°C	4-10	30 (>35°C)
Synder	NFX	NFX-2A-1812F	50°C	3-10,5	30 (>35°C)
DOW-Filmtec	NF200	-	45°C	3-10	41

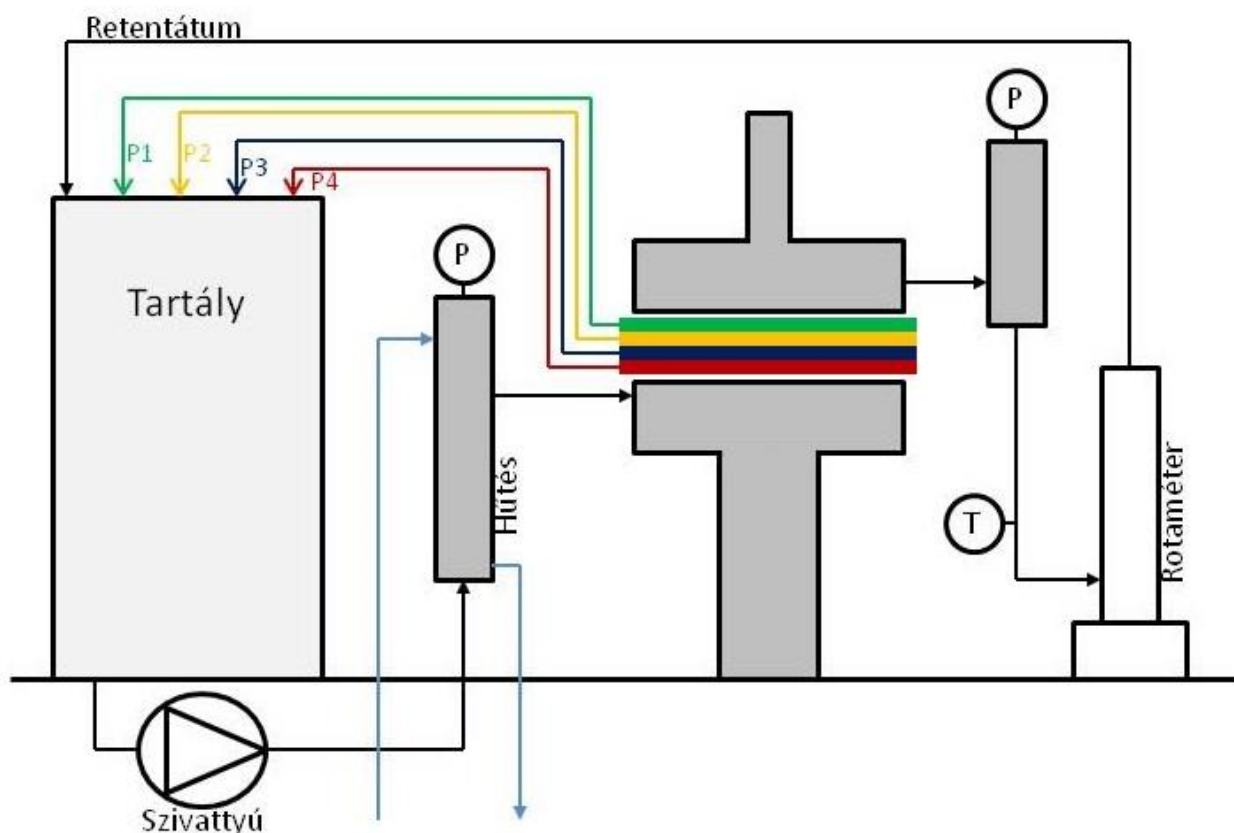
Természetesen fontosak a tisztítási paraméterek is a membránok kiválasztásánál. Az Alfa Laval Corporate AB (*Lund, Svédország*) membránokat 5 bar nyomáson, 30-60°C-os hőmérsékleten, 1,5-11 pH mellett lehet tisztítani anélkül, hogy a membrán szerkezete megsérülne.

A Synder Filtration (*Vacaville, CA, USA*) membránok 40 °C-on, NFX esetében 2-11 pH, NFG és NFW esetében 3-10,5 pH mellett tisztíthatóak.

A DOW- Filmtec (*The DOW Chemical Co., Midland, Michigan, USA*) membránból nem gyártanak spirál-modult, emiatt azt nem a későbbi kísérletekhez vizsgáltam. Ennek a membránnak a jellemzőit szerettem volna megismerni, hogy hogyan viselkedik egyes, töltéssel nem rendelkező molekulákkal szemben.

4.2. Nanoszűrés

A kiválasztott membránok DDS szűrőmodulba (*LAB 20-0.72, Alfa Laval, Sweden*) kerültek. Először az Alfa Laval és DOW-Filmtec membránokat, majd a három Synder membránt vizsgáltam. A szűrőmodul elvi felépítése a 6. ábrán látható. Első lépésként a használati útmutatóban feltüntetett tisztítási eljárást végeztem el. Ez többszöri desztillált vizes és 8,5-10,5 pH nátrium-hidroxid oldattal való átmosást jelent.



6. ábra DDS működési elve

A vízfluxus vizsgálatához desztillált vizet keringtettem a rendszerben. A membránokra eső nyomást fokozatosan növeltem, majd 30 percceltével a membránok permeátumát egyesével elvezettem és a mérőpohárba kifolyt víz tömegét és az ehhez szükséges időt rögzítettem. A fluxus értékét az $J = \frac{1}{A} \cdot \frac{m}{t}$ képletből számoltam ($\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$), ahol A a membrán felszíne, m az elvezetett permeátum tömege, t az elvezetéshez szükséges idő.

Amikor oldatok szűrését végeztem az volt a célom, hogy a mérés során a membránokra vezetett oldat összetétele állandó maradjon. Emiatt a permeátumokat és a retentátumokat is visszavezetem a kiindulási tartályba.

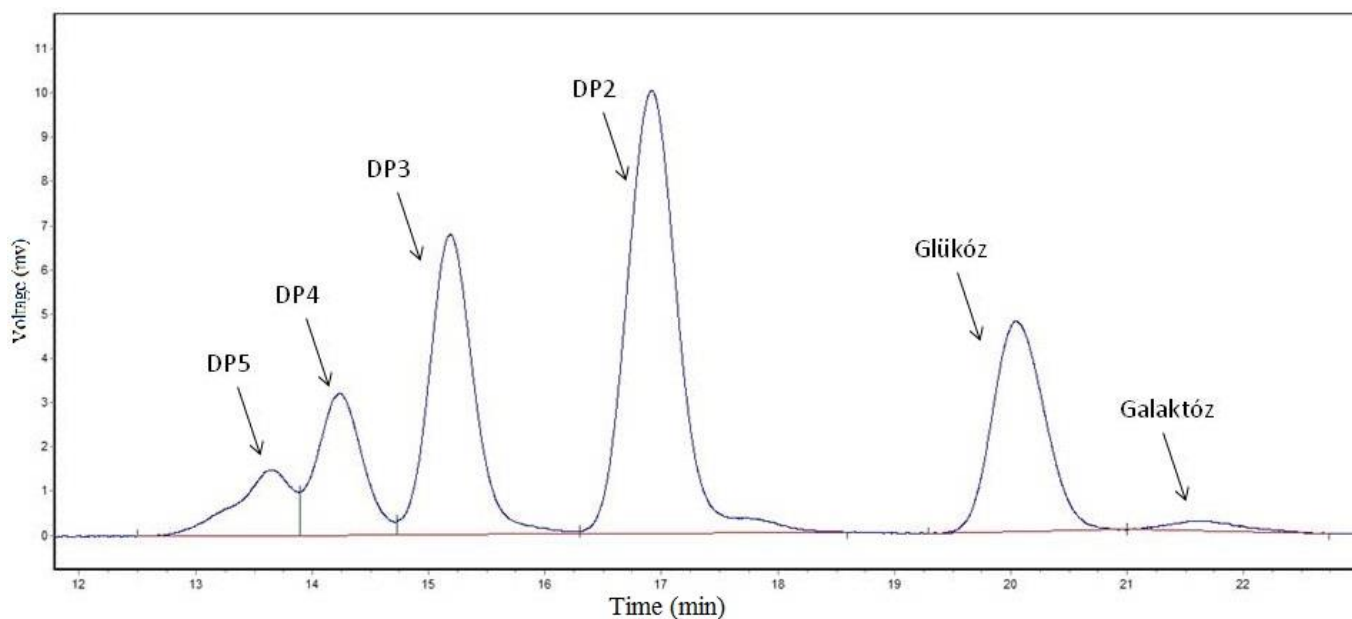
A Vivinal GOS szirup és Vivinal GOS easy drying szirup esetében 9-32 bar nyomáson vizsgáltam a membránok fluxusát. A visszatartás vizsgálatához mintát vettem a permeátumokból és a retentátumból, amik összetételét a későbbiekben HPLC berendezés segítségével vizsgáltam. A Vivinal GOS szirup szűrése során megfigyelhettem a membránok áteresztőképességét glükózzal, galaktózzal és DP2-DP5-tel szemben. A tisztított szirup nem tartalmaz galaktózt, így a galaktóz esetén kevesebb adattal dolgoztam.

A ribóz (*D-Ribose*, Amresco) vizsgálatára a membránok jellemzése miatt volt szükség. Molekulatömegét tekintve kisebb, mint a galaktóz, így érdemes megfigyelni, hogy az egyes membránok hogyan reagálnak a töltéssel nem rendelkező, kisméretű molekulákra. A ribóz moláris tömege 150,13 g/mol, míg a galaktózé 180,156 g/mol.

4.3. Nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfia

A Vivinal GOS szirupok és a ribóz nanoszűrésénél nyert mintákat nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfiával vizsgáltam. A kromatográfiás mérések lényege, hogy a minta komponensei szétválaszthatóak. A folyadék-kromatográfia segítségével olyan vegyületek is szétválaszthatók, melyek nem elég illékonyak a gázkromatográfiás elemzéshez. A HPLC (High Performance Liquid Chromatography) készülékekben a folyadékok elválasztása az állófázisban történik, amin átkényszerítik a mozgófázist. Az állófázis kis szemcseméretű. A mozgófázist (eluens) állandó mozgásban tartjuk, belefecskendezzük a mintát, amelynek komponensei különböző mértékben lépnek kölcsönhatásba az álló fázissal. Megfelelő kontaktidő után az oldott komponensek elkülönülnek egymástól. A HPLC rendszerünkhöz kapcsoltunk egy RI detektort, amely képes a mintakomponenseket megkülönböztetni az oldószertől. A detektorjelet időben ábrázolva kromatogramot kapunk, ami a mintakomponenseket reprezentáló csúcssorozatot mutat. Az elválasztás hatékonysága és a rendszerben kialakítható nyomáskeresés az alkalmazott fázisok minőségének függvénye. (Kremmer & Torkos, 2010) (Galbács, et al., 2008)

A Vivinal GOS szirup kromatogramja a 7. ábrán látható.

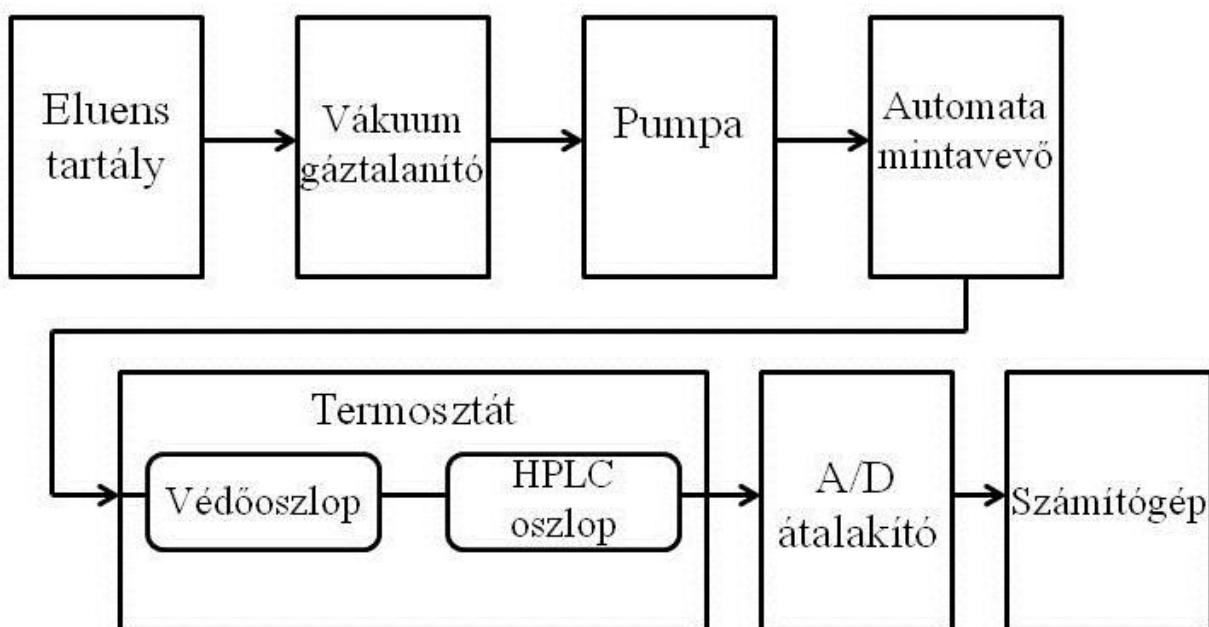


7. ábra Vivinal GOS szirup kromatogramja

A vizsgálat során az automata mintavevőbe (*SpectraSERIES, AS100, Spectra- Physics Inc., Fremont, USA*) helyeztem az adott membránhoz tartozó, összes nyomáson levett permeátumokat és a retentátumból vett mintát. A kromatogramot Surwit® N2000 (*N2000 Photographic Data Workstation, Science Technology Inc., Hangzhou, Kína*) segítségével rögzítettem és elemeztem. A kapott kromatogramok alapján meg tudtam állapítani az egyes csúcsokhoz tartozó görbék területét. A görbék pontos beazonosításához további kísérletek elvégzésére volt szükség. Ekkor hígítási sort készítettem ribózból, laktózból, glükózból, galaktózból és az utóbbi három keverékéből. Az így kapott kromatogramok alapján a későbbiekben be tudtam azonosítani a permeátumokhoz tartozó egyes csúcsokat, mert adott oldott anyag komponensei mindig ugyanabban az időben válnak érzékelhetővé a HPLC-hez csatlakoztatott detektor számára.

Az általam használt HPLC felépítése a 8. ábrán látható. A mérés során az eluens tartályból desztillált víz folyik át a rendszeren. Először a vákuum gáztalanítón (*SpectraSystem SCM1000, hermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA*) halad át, ahol a mérést torzító buborékok távoznak a rendszerből. Ezt követi a pumpa (*SpectraSERIES P200, Spectra- Physics Inc., Fremont, USA*), amiből az eluens az automata mintavevőbe (*SpectraSERIES, AS100, Spectra- Physics Inc., Fremont, USA*) áramlik, ahol a gép belefecskendezi a vizsgált mintát. A mintavevőbe építettük be, szabályozható hőmérsékletű térbe, a töltött oszlopot (*Rezex RNM-Carbohydrate Na⁺ (8%), Phenomenex, Torrance, USA*) és a védőoszlopot (*Rezex RNM-Carbohydrate Na⁺ (8%),*

Phenomenex, Torrance, USA). Az oszlopokon áramlik át a minta és az eluens, ahol a töltettel különböző mértékben lép reakcióba. Az RI detektor (*Melz LCD 312, VDS optilab Chromatographietechnik GmbH, Berlin, Germany*) különbözteti meg az oldott komponenseket a víztől és továbbítja a jelet a számítógép felé. A jelátalakításért egy analóg-digitális jelátalakító (*N2000 Chromatography Data System, Science Technology (Hangzhou) Inc., Kína*) felelős. A méréseket 50°C-ra melegített oszlopon végeztem.



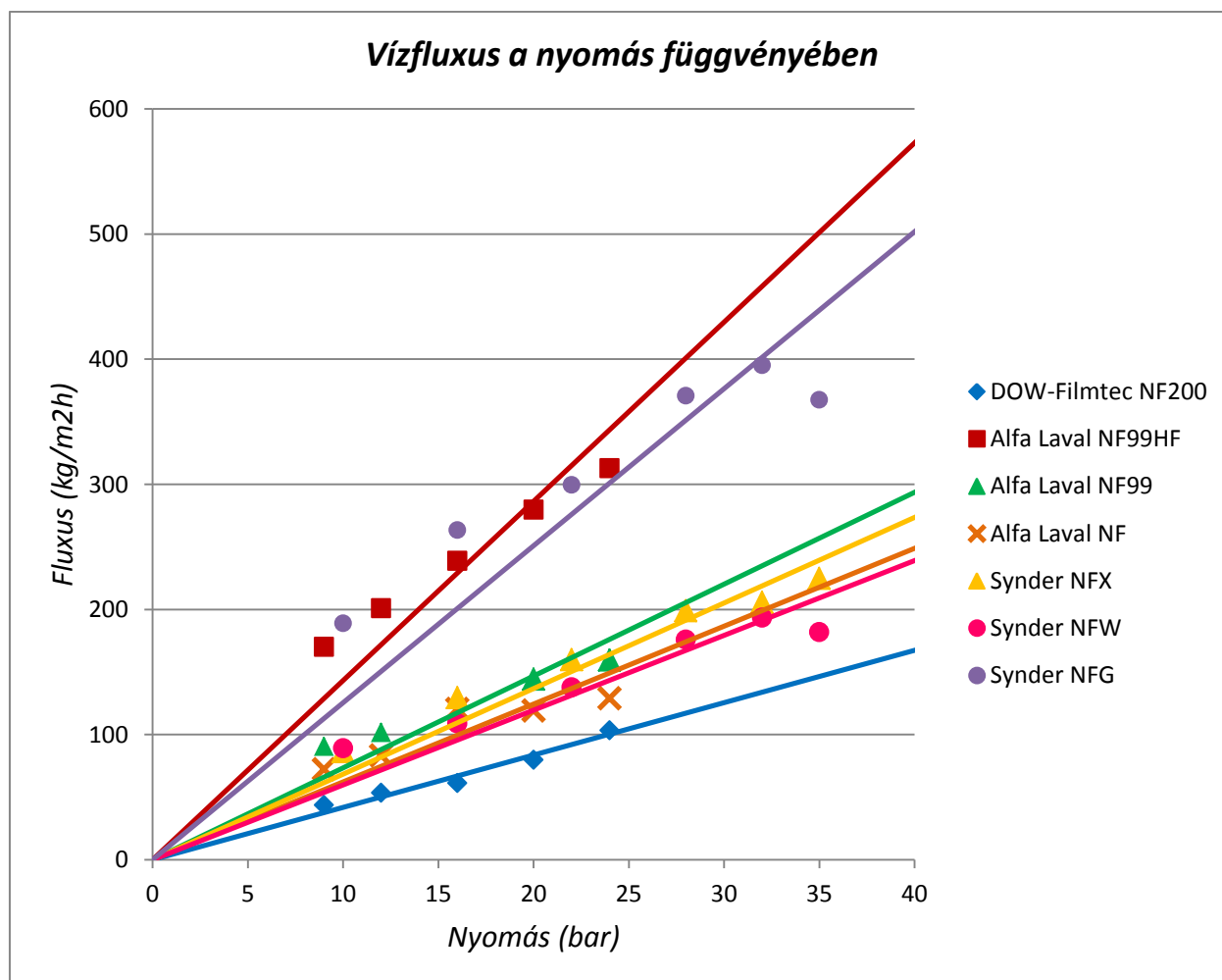
8. ábra A HPLC berendezés vázlatos felépítése

5. Eredmények

A nanoszűrés során először négy, majd három membránt helyeztem a DDS modulba. Az első szűréseket az Alfa Laval és DOW-Filmtec membránokkal végeztem, utána a Synder szűrőkkel. Az első vizsgált paraméter a membránok vízperemeabilitása és fluxusa desztillált víz esetén. Ekkor is, ahogyan az összes többi mérésnél a hőmérsékletet egy szinten kellett tartani. A méréseket 29- 31°C-os hőmérséklet mellett végeztem. A 9. *ábra* szemlélteti az egyes membránokra jellemző fluxust adott nyomáson. A diagramon látható egyenesek a vízpermeabilitási értékek, melyeket a 4. *táblázat* tartalmazza. A vízpermeabilitást $[kg/(m^2hbar)]$ az $L_p = m/(A \times t \times p)$ egyenletből számoltam, ahol m [kg] a minta tömege, A $[m^2]$ a membrán felszíne, t [h] a minta elvételéhez szükséges idő, p [bar] az alkalmazott nyomás értéke.

4. táblázat Az egyes membránok vízperemeabilitása a nyomás függvényében

Membránok	Vízperemeabilitás $[kg/(m^2hbar)]$
DOW-Filmtec NF200	4.188
Alfa Laval NF99HF	14.325
Alfa Laval NF99	7.339
Alfa Laval NF	6.223
Synder NFX	6.839
Synder NFW	5.980
Synder NFG	12.549

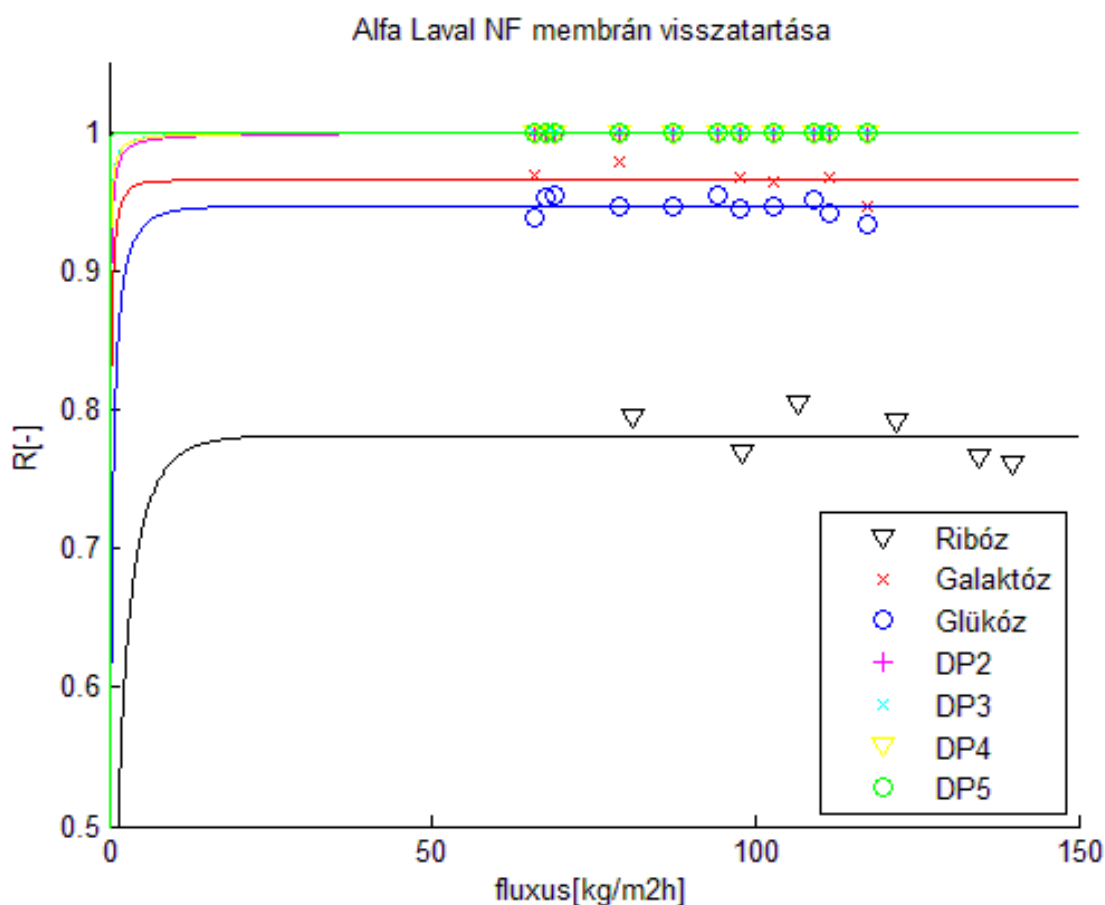


9. ábra Vízfluxus ábrázolása a nyomás függvényében

A vízfluxus vizsgálatát követte az oldatok nanoszűrése. Ekkor a Vivinal GOS sziruppal, tisztított sziruppal és ribóz oldattal dolgoztam.

Miután elvégeztem a nanoszűrést, a permeátumból és retentátumból vett mintákat a HPLC készülék automata mintavevőjébe helyeztem. Egy HPLC analízis során egy membrán összes nyomáson levett permeátumát, és retentátumát helyeztem a mintavevőbe. A kromatogramokon látható csúcsok területéből megállapítható, hogy a retentátum (ami megfelel a kiindulási tartályban levő oldatnak, mivel a permeátumokat visszavezettem) hány százaléka jut át a membránon. Ennek tükrében ismertté válik az adott fluxushoz tartozó visszatartás, ami minden molekulára nézve különböző. Ez látható a 10. ábrán az Alfa Laval NF membrán példáján szemlélítve. A pontok adott fluxushoz tartozó visszatartást jelölnek a különböző molekulaméretek szerint. A görbék illesztéséhez Matlab (*MathWorks, USA*) programban írtam

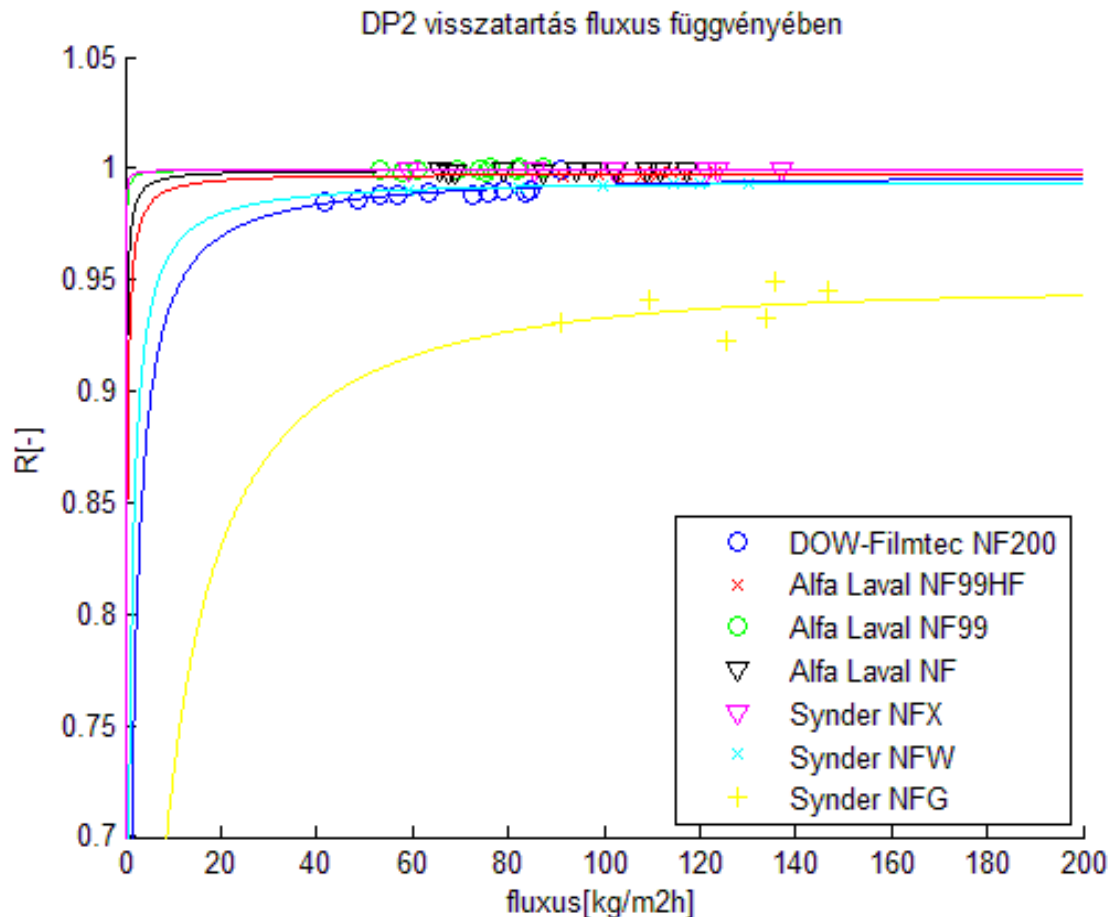
algoritmust. Ez az algoritmus a mért értékeket veszi alapul, tehát a mért visszatartásból és fluxusból számolja a regressziós- és permeabilitásioefficiensek értékét a Spiegler-Kedem-Kachalsky modellt (1. egyenlet) használva. A regressziós koefficiens a membrán maximális visszatartásával egyenértékű. Az ábrázolás eredményeként megállapíthatjuk, hogy az Alfa Laval NF membrán visszatartása a ribóz esetén a leggyengébb, míg a DP2-DP5 molekulákat szinte teljes mértékben visszatartja.



10. ábra Alfa Laval NF membrán visszatartása az egyes molekulákra a fluxus függvényében, görbék az SKK modellel illesztve

A membránok összehasonlíthatóságának érdekében érdemes olyan diagramokat készíteni, amelyek szintén a visszatartást (R) ábrázolják a fluxus függvényében, de a pontok az egyes membránok visszatartását jelölik a különböző fluxusokon, egyetlen molekulát alapul véve. Ezt a

11. ábra szemlélteti a DP2 molekula példáján. Az algoritmus eredményeként megkapjuk a membránok maximális visszatartásának értékét az egyes molekulákra nézve. Az ábrán a pontok a különböző membránok DP2 visszatartását szemléltetik, míg a görbéket az SKK modellt használva illesztettem. A diagramról leolvasható, hogy a DP2-vel szembeni visszatartása a Synder NFG membránnak a legalacsonyabb.



11. ábra Az egyes membránok DP2 molekula visszatartása a fluxus függvényében, a görbéket a Spiegler-Kedem-Kachalsky modellel illesztettem

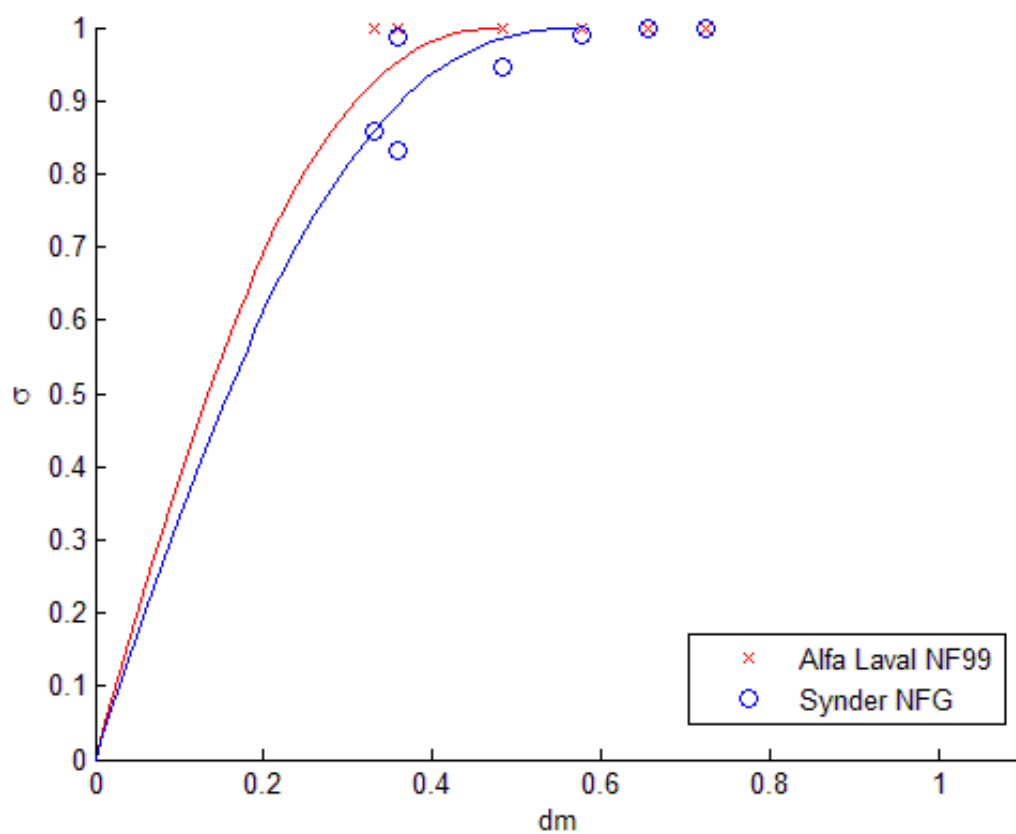
Az eddigi számításaim szerint, az egyes molekulákhoz tartozó fluxus és visszatartás alapján megkaptam a maximális visszatartás (σ) és a permeabilitási koefficiens (P_s) értékét, minden membránra. Az adatok kiértékelését azonban nem hagyhatjuk abba ezen a ponton. Ahhoz, hogy átfogó jellemzést kapjunk az egyes membránokról és a későbbiekben, általam nem vizsgált

molekulák szűréséhez is ki tudjuk választani az ideális membránt, szükséges a membránpórusok méretének meghatározása. Számos modell létezik, amivel a pórusméret jó közelítéssel becsülhető. Ebben a dolgozatban (Kovács & Samhaber, 2008) alapján a Donnan sztérikus-pórus (DSP) modellt alkalmazom. A modellben a visszatartás a pórusméret és a molekulaméret függvénye. A molekulák sugarát a 13. *egyenlet* alapján számoltam. Ez a molekulák Stokes-rádiusza. Matlab programban algoritmust írtam a modellre, ami az 5. *táblázatban* feltüntetett sugár értékekkel és a korábban kiszámolt, maximális visszatartás σ értékével kalkulálja az egyes membránok pórusméretét. A 12. *ábrán* két membrán példáján mutatom be az eredményeimet. A pontok a molekulaméret szerinti visszatartást szemléltetik. A görbe illesztését a Matlab algoritmussal kalkulált, átlagos pórusméret szerint végeztem, a DSP modellt alkalmazva.

5. táblázat A különböző molekulák Stokes-rádiusz értékei és moláris tömegük

	Moláris tömeg (g/mol)	rS (nm)
DP5	828.72	0.724
DP4	666.58	0.655
DP3	504.44	0.576
DP2	342.3	0.482
Glükóz	180.15	0.359
Galaktóz	180.15	0.359
Ribóz	150.13	0.330

Ahogy az irodalmi áttekintésben erre kitértem a membránok visszatartása a vágási értékkel (MWCO) jellemezhető a legpontosabban. Ennek a kiszámítására szintén Matlab programban került sor. Az alkalmazott algoritmus alapja a DSP modell. A maximális visszatartás értékét az MWCO definíciójának megfelelően 90%-nak választottam. Így tehát azt a molekulaméretet számoltam az említett modellel, amelyre igaz, hogy a membránokra jellemző pórusméret mellett a 90%-uk a retentátumban marad. A molekulaméret ismeretében a vágási érték a 12. *egyenlet* alapján számolható. A membránokra jellemző r_p és MWCO értékeket a 6. *táblázat* tartalmazza.



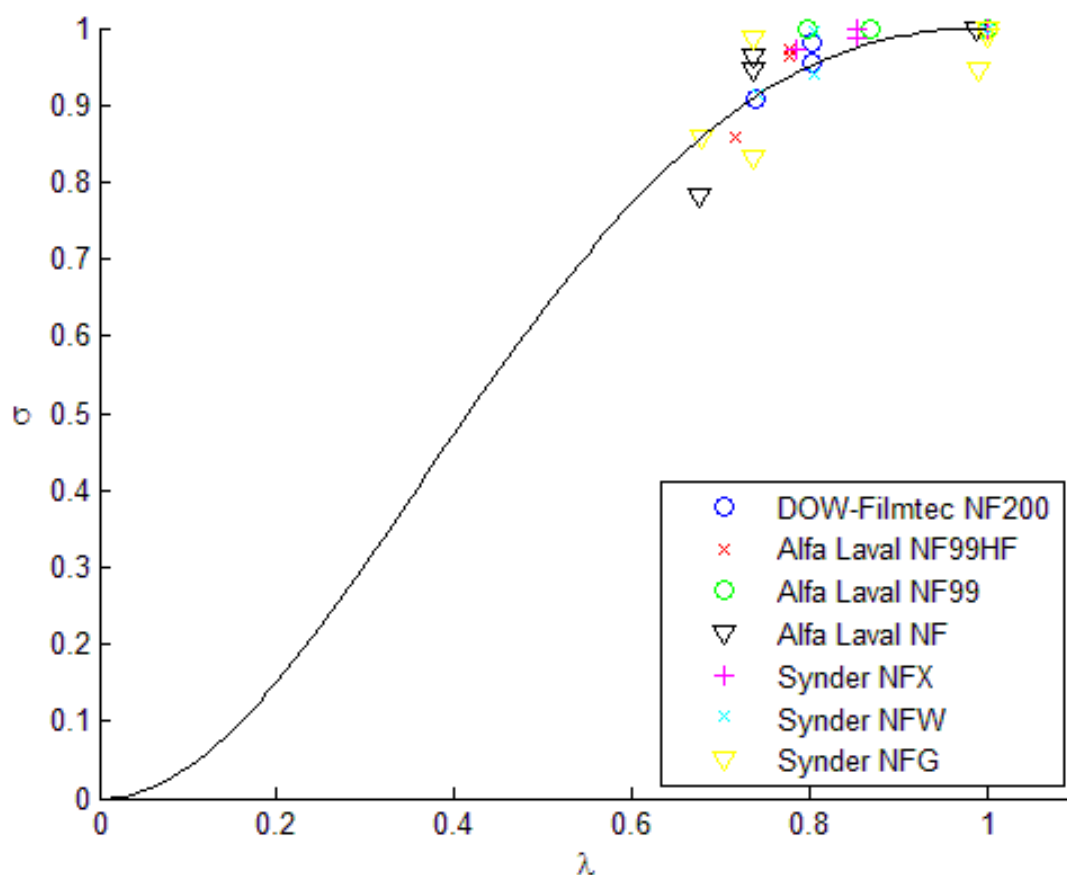
12. ábra Maximális visszatartás értéke adott molekulaméret esetén. A görbék a DSP modellel, membránra jellemző pórusmérettel illesztve

6. táblázat A membránok pórusméretei és vágási értékei DPS modellel számolva

Membrán	DSP model alapján	
	r_p (nm)	MWCO
DOW-Filmtec NF200	0.463	156.250
Alfa Laval NF99HF	0.473	163.818
Alfa Laval NF99	0.439	139.213
Alfa Laval NF	0.495	180.406
Synder NFX	0.448	145.551
Synder NFW	0.462	155.242
Synder NFG	0.495	180.406

Annak érdekében, hogy a választott modellről megmondhassuk, hogy milyen mértékben illeszkedik a mért pontokra, szükséges a 14. egyenlet kiszámítása, amivel megkaphatjuk a korrelációs együttható értékét. Az egyenletben σ a mért, σ^* az elméleti regressziós koefficiens. Az elméleti σ számolásához újabb algoritmust írtam, melynek alapja a DSP modell. λ ($=r_m \cdot r_p^{-1}$) függvényében ábrázoltam a maximális visszatartást. A membránok egyes molekulákkal szembeni visszatartását a pontok jelzik. A görbe illesztéséhez a DSP modell alapján végeztem. A 14. ábrán a DSP modellel számolt görbe és ponthalmaz látható.

$$R^2 = \sum_{i=1}^n (\sigma_i^* - \sigma_i)^2 \quad (14)$$



13. ábra Szigma értéke lambda függvényében, DSP modell szerint

A DSP modell illeszkedésének mértéke, a számolt korrelációs együttható alapján 0,945. A legtöbb adat az [1 1] pontban látható, ami annak köszönhető, hogy nagy molekulákkal dolgoztam. Ahhoz, hogy a görbe pontosabb illeszkedése számolható legyen, szükséges lenne további mérések elvégzésére, kisebb méretű oldott molekulákkal. A mért pontokra görbe illeszthető, ahogyan ez a 13. ábrán is látható. Ennek a jelentősége abban rejlik, hogy a pontok különböző membránokhoz tartoznak, és mérésekre különböző méretű molekulák szűrésekor került sor. Ez alapján tehát kijelenthetjük, hogy a DSP modell alkalmas a nanoszűrő membránok jellemzésére, függetlenül azok gyártójától és a szűrendő molekulamérettől.

6. Összefoglalás

A dolgozatban ismertetett mérések és számolások eredményeként összefoglaló képet kaphatunk néhány kereskedelmi forgalomban kapható membránról. Ennek a leírásnak a segítségével egyszerűen megtaláljuk az ideális membránt egy adott szűrési feladathoz. Ha ismerjük a szétválasztandó molekulák moláris tömegét, akkor a rendelkezésünkre álló membránok közül ki tudjuk választani a feladat szempontjából a leghatékonyabbat. Ezzel rengeteg idő és energia spórolható meg, a membránszűrési eljárásaink gördülékenyebbé, egyszerűbbé válnak.

A Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszéken zajló kutatás keretein belül kerestem olyan nanoszűrő membránt, amelyik a lehető legnagyobb mértékben visszatartja a laktózt. Erre a célra a hét vizsgált membránból négyet tudok javasolni. Az Alfa Laval által gyártott NF99HF, NF99, NF membránokat, valamint a Synder cégtől megvásárolt NFX nanoszűrőt. Az említett négy membrán abban az esetben alkalmazható, ha az 5. ábrán szemléltetett, ioncserélővel kibővített folyamat részeként szeretnénk használni. Ekkor ugyanis nem kell a sók jelenlétével számolnunk a rendszerben, tehát a nanoszűrés során célunk, hogy csupán az oldószer távozzon, mint permeátum. Ezzel elérhető a lehető legnagyobb mennyiségű laktóz és monomer rendszerben tartása. Minél magasabb a laktóz koncentráció az enzimkezelés során, annál nagyobb mértékű GOS szintetizáció megy végbe.

Abban az esetben, ha az ioncserélés nem történik meg a folyamat elején, akkor egy- és többértékű sók is jelen lesznek a nanoszűrés pillanatában. Szükséges tehát egy olyan membránszűrő kiválasztása, amely visszatartja a laktózt, de a sókat átengedi, mert azok kedvezőtlenül befolyásolják a végtermék érzékszervi tulajdonságait. GOS tartalmú bébiételek gyártása során különösen fontos, hogy a végtermék teljesen mentes legyen a sóktól. Ha sók is vannak a már ultraszűrt tejsavóban, akkor kompromisszumos megoldást kell keresnünk. Azok a membránok, amelyek legnagyobb mértékben visszatartják a laktózt, szintén visszatartják a sókat. Tehát a sók eltávolításának érdekében le kell mondanunk az elérhető legnagyobb laktózkoncentrációról. A kompromisszumos megoldások esetén érdemesebb nagyobb pórusméretű membránt választani, így szóba kerülnek a DOW-Filmtec NF200, és a Synder NFW, NFG membránok is. A pontosabb döntéshez szükséges a membránok sóvisszatartásának vizsgálata különböző méretű, töltéssel rendelkező ionok esetén.

7. További célkitűzések

Fontosnak tartom a membránszűrők jellemzésének folytatását. A pontosabb leíráshoz szükséges az általam eddig használt molekuláknál kisebb méretűek szűrése. A teljes jellemzéshez hozzátartozik a sók áteresztőképességének a vizsgálata is. Érdekes lenne nátrium-kloridos és nátrium-szulfátos oldatokat is szűrni, a membránok visszatartást pedig konduktivitásmérővel vizsgálni.

A már elvégzett mérések eredményeit érdemes lenne a sztérikus-gátlás (SHP) modellel is kiértékelni és a DSP modell hatékonyságával összehasonlítani. Az összehasonlításhoz a két modell korrelációs együtthatóját kellene meghatározni.

A továbbiakban szeretném a membránok ionvisszatartó képességét vizsgálni és a dolgozatban tárgyalt hét membrán közül kiválasztani azt, amelyik a legnagyobb mértékben átengedi a sókat, ugyanakkor lehetőleg minél több laktóz és monomer molekulát visszatart.

A méréseimet szeretném folytatni és a későbbiekben, az általam kiválasztott membránok valamelyikével az ioncserélt és ultraszűrt tejsavó szűrését elvégezni.

8. Irodalomjegyzék

- Albayrak, N. & Yang, S.-T., 2002. Production of galacto-oligosaccharides from lactose by *Aspergillus oryzae* β -galactosidase immobilized on cotton cloth. In: *Biotechnology and Bioengineering*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., pp. 8-19.
- Anon., n.d. *What is Vivinal GOS?*. [Online] Available at: <http://www.vivinalgos.com/>
- Atra, R., Vatai, G., Békássy-Molnár, E. & Bálint, Á., 2005. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering* (67), p. 325–332.
- Baker, R. W., 2004. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed.. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd..
- Bhattacharjee, S., Bhattacharjee, C. & Datta, S., 2006. Studies on the fractionation of β -lactoglobulin from casein whey using ultrafiltration and ion-exchange membrane chromatography. *Journal of Membrane Science*, pp. 141-150.
- Bowen, W. R. & Mohammad, A. W., 1998. *Characterisation and prediction of nanofiltration membrane performance - a general assesment*, University of Wales Swansea, UK: Institution of Chemical Engineers.
- Burrington, K. J., 2004. Functional properties of lactose products. In: *Reference Manual for U.S. Whey and Lactose Products*. Wisconsin: Wisconsin Center for Dairy Research, pp. 85-88.
- Cheryan, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Lancaster: Technomic Publications.
- Eszterle, M., 2002. A cukor és az édesítőszerek. *Cukoripar* 55(4), pp. 144-154.
- FrieslandCampina, n.d. *Vivinal GOS Specification*. s.l.:s.n.
- Galbács, G., Galbács, Z. & Sipos, P., 2008. *Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok*. Szeged: JATEPress.
- Gibson, G. R. & Roberfroid, M. B., 1995. Dietary modulation of the human colonic microbiota: introducing the concept of prebiotics. *The journal of nutrition*, pp. 1401-1412.
- González-Martínez, C., 2002. Influence of substituting milk powder for whey powder on yoghurt quality. *Trends in Food Science & Technology*, pp. 334-340.
- Goulas, A. K. & et al., 2002. Purification of oligosaccharides by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, p. 321–335.

- Gozálvez-Zafrilla, J. M. & Santafé-Moros, A., 2008. *Nanofiltration Modeling Based on the Extended Nernst-Planck Equation under Different Physical Modes*, Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Hubbard, A. T., 2002. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. New York: Marcel Dekker.
- Iwasaki, K.-i., Nakajima, M. & Nakao, S.-i., 1996. Galacto-oligosaccharide production from lactose by an enzymic batch reaction using β -galactosidase. *Process Biochemistry* (31), pp. 69-76.
- Kovács, Z. & Samhaber, W., 2008. Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes. *Membrántechnika* 12 (2), pp. 22-36.
- Kremmer, T. & Torkos, K., 2010. *Elválasztástechnikai módszerek elmélete és gyakorlata*. Budapest: Akadémiai Kiadó.
- Marriott, J. & Sørensen, E., 2003. A general approach to modelling membrane modules. *Chemical Engineering Science*, p. 4975–4990.
- Mulder, M., 1997. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Otero, J. A. & Lena, G., 2006. Characterisation of nanofiltration membranes, Structural analysis by the DSP model and microscopical techniques. *Journal of Membrane Science* (279), pp. 410-417.
- Playne, M. & Crittenden, R., 1996. Commercially available oligosaccharide. *Bulletin of the International Dairy Federation*, pp. 10-22.
- Playne, M. J. & Crittenden, R., 1996. Commercially available oligosaccharide. *Bulletin of the International Dairy Federation*, pp. 10-22.
- Rektor, A., 2009. *Tejsavó és szőlőmust feldolgozása komplex membrántechnikai eljárásokkal*. Budapest: Élelmiszertudományi Doktori Iskola, Doktori (PhD) értekezés.
- Rektor, A., 2009. *Tejsavó és szőlőmust feldolgozása komplex membrántechnikai eljárásokkal*. Budapest: Élelmiszertudományi Doktori Iskola, Doktori (PhD) értekezés.
- Rektor, A. & Vatai, G., 2003. Membrane filtration of Mozzarella whey. *Desalination*.
- Román, A., 2010. *Tejsavó nano- és diaszűrésének vizsgálata*. Budapest: Élelmiszertudományi Doktori Iskola, Doktori (PhD) értekezés.
- Schäfer, A. I., Fane, A. G. & Waite, T. D., 2005. *Nanofiltration - Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier Ltd..

Scott, K., 1995. *Handbook of industrial membrane technology*. Oxford: Elsevier.

Strathmann, H., Giorno, L. & Drioli, E., 2006. *An Introduction to Membrane Science and Technology*. Roma: Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Strathmann, H., Giorno, L. & Drioli, E., 2006. *An Introduction to Membrane Science and Technology*. Roma: Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Sungsoo Cho, S. & Finocchiaro, E. T., 2010. *Handbook of prebiotics and probiotics ingredients*. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Szakály, Z., 2006. A táplálkozásmarketing új irányai. *Élelmiszer, táplálkozás és marketing* 3(1), pp. 3-12.

Tóth, G., 2004. *Az E-számokról őszintén*. Pilisvörösvár: Pilis-Vet Bt..

Vankelecom, I., 2002. Polymeric Membranes in Catalytic Reactors. *Chemical Reviews* 102, pp. 3779 -3810..

Wagner, J., 2001. *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints*. s.l.:Osmonics Inc..
www.synderfiltration.com, n.d. [Online].

www.vivinalgos.com, n.d. [Online] Available at: www.vivinalgos.com

Yacubowicz, H. & Yacubowicz, J., 2005 (42). Nanofiltration: properties and uses. *Filtration & Separation*, pp. 16-21.

Yeh, H. & Chen, K., 2000. Improvement of ultrafiltration performance in tubular membranes using a twisted wire-rod assembly. *Journal of Membrane Science*, pp. 43-53.